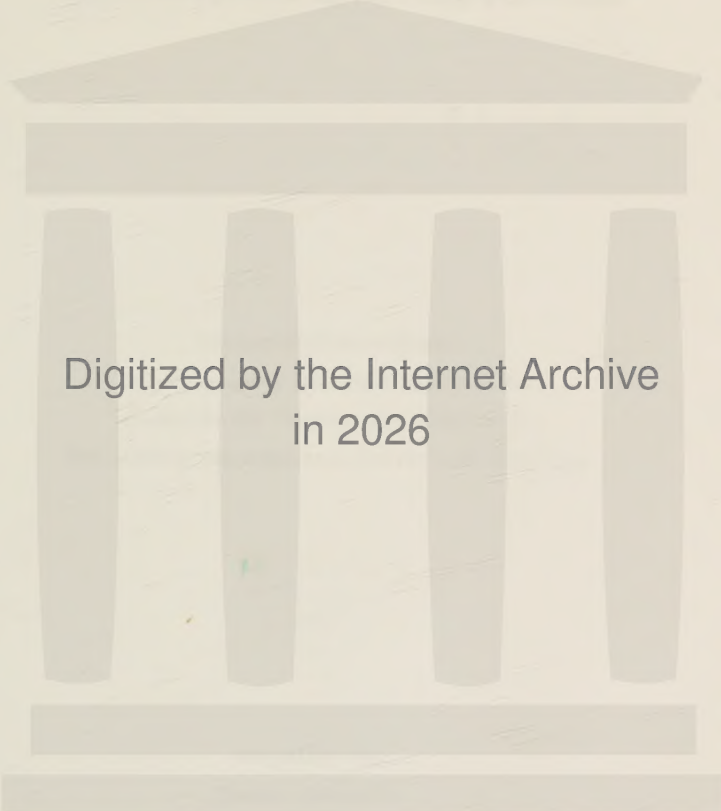


**AUFREIHUNG VON PROTODONOREN UND -AKZEPTOREN
NACH IHRER RELATIVEN STÄRKE ANHAND VON
INFRAROTSPEKTROSKOPISCH BESTIMMTEN
SYMMETRIEEIGENSCHAFTEN VON WASSERSTOFFBRÜCKEN**

GUNNAR ALBRECHT

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aufreihung von Protonendonoren und -akzeptoren
nach ihrer relativen Stärke anhand von
infrarotspektroskopisch bestimmten
Symmetrieeigenschaften von Wasserstoffbrücken

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Gunnar Albrecht

München

1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Zundel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 7. 1982



Druck: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München
Einband: Buchbinderei Robert Ketterer, München

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1978 bis Juni 1982 am Institut für Physikalische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Georg Zundel, der das Thema der Arbeit anregte, möchte ich für wertvolle Diskussionen und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit besonders danken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises für hilfreiche Gespräche in angenehmer Atmosphäre bedanken.

Die Arbeit wurde zum größten Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Experimentelles	
II. 1	Substanzen	2
II. 2	pK _a -Werte	3
II. 3	Präparation der verwendeten Substanzen	4
II. 4	Herstellung der Meßlösungen	5
II. 5	Aufnahme der Spektren	6
II. 6	Leitfähigkeitsmessungen	6
II. 7	Auswertung der Spektren	7
II. 8	Fehlerbetrachtung	8
III	Theoretisches	
III. 1	Polarisierbare Wasserstoffbrücken	10
III. 2	Symmetrieänderungen an Wasserstoffbrückenpotentialen	13
III. 3	Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K _{pt}	15
IV	Messungen	
IV. 1	Allgemeine Vorbetrachtungen	18
IV. 2	Wasserstoffbrücken zwischen substituierten Phenolen und Octylamin in Tetrachlorkohlenstoff	19
IV. 3	Wasserstoffbrücken zwischen Cl ₅ -Phenol und Methyl-substituierten Pyridinen in Tetrachlorkohlenstoff	30
IV. 4	Wasserstoffbrücken zwischen substituierten Essigsäuren und substituierten Pyridinen in Tetrachlorkohlenstoff	37
IV. 5	Wasserstoffbrücken zwischen Methoxyessigsäure und substituierten Pyridinen in Acetonitril	48
IV. 6	Wasserstoffbrücken zwischen 3, 4-Dichlorthiophenol und substituierten Pyridinen	54
V	Reihung nach Donor- und Akzeptorstärke	67
VI	Zusammenfassung	75
VII	Anhang	78

I Einleitung

Eine Wasserstoffbrücke, charakterisiert durch die Symbolik $A-H \dots B$, kann beschrieben werden durch das Gleichgewicht $A-H \dots B \xrightleftharpoons{K} A^- \dots H^+ B$. Je nach Donor- bzw. Akzeptorstärke wird das Protontransfergleichgewicht nach links zur unpolaren oder zur polaren Grenzstruktur hin verschoben sein. Hierbei muß keineswegs die Donor- bzw. Akzeptorstärke proportional der Säure-bzw. Basenstärke (pK_a -Wert) sein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufreihung von Donoren bzw. Akzeptoren nach ihrer jeweiligen Stärke bezogen auf einen Akzeptor bzw. Donor. Es wird sich zeigen, daß der Logarithmus der obigen Protontransfergleichgewichtskonstante K_{pt} linear von der Differenz der pK_a -Werte vom protonierten Akzeptor und Donor für eine gegebene Donor- oder Akzeptorfamilie abhängig ist. Eine Donorfamilie $RA-H$ liegt dann vor, wenn am aromatischen oder aliphatischen Rest R nur geringfügige Änderungen vorgenommen werden (Substitutionen o. ä.) und wenn in diesem Falle das mit A bezeichnete Element erhalten bleibt. Analoges gilt für eine Akzeptorfamilie.

Es wird sich zeigen, daß die Reihung der Akzeptoren (Donoren) nach Stärke, bei geeigneter Definition der Donoren- bzw. Akzeptorenstärke, vom Donoren- (Akzeptoren-)bezugspunkt unabhängig ist.

II Experimentelles

II.1 Substanzen:

II.1.1 Lösungsmittel:

Tetrachlorkohlenstoff	für die Spektroskopie	Merck
Acetonitril	für die Spektroskopie	Merck

II.1.2 Donoren:

4-Chlorphenol	puriss.	Fluka AG
3-Chlorphenol	99 %	EGA
3, 4-Dichlorphenol	zur Synthese	Merck
3, 5-Dichlorphenol	98 %	Merck
2, 4-Dichlorphenol	zur Synthese	Merck
2, 3-Dichlorphenol	zur Synthese	Merck
2, 3, 5-Trichlorphenol	97 %	EGA
2, 4, 5-Trichlorphenol	97 %	EGA
2, 4, 6-Trichlorphenol	99 %	Fluka AG
Pentachlorphenol	puriss.	Fluka AG
3, 4-Dichlorthiophenol	97 %	EGA
Essigsäure	puriss.	Fluka AG
Methoxyessigsäure	purum	Fluka AG
Monochloressigsäure	puriss.	Fluka AG
Dichloressigsäure	puriss.	Fluka AG
Trifluoressigsäure	für die Spektroskopie	Merck

II. 1. 3 Akzeptoren:

Octylamin	puriss.	Fluka AG
Pyridin	99,8 %	Fluka AG
3-Picolin	96-98 %	EGA
4-Picolin	98 %	EGA
3,5-Lutidin	96 %	EGA
2,4-Lutidin	96 %	EGA
2,4,6-Collidin	99 %	EGA

II. 2 pK_a -Werte:

Substanz	pK_a			
	A	B	C	D
4-Chlorphenol	9,37			
3-Chlorphenol	8,97			
3,4-Dichlorphenol	8,62			
3,5-Dichlorphenol	8,25			
2,4-Dichlorphenol	7,9			
2,3-Dichlorphenol	7,71			
2,3,4-Trichlorphenol	6,97			
2,4,5-Trichlorphenol	6,72			
2,3,5-Trichlorphenol	6,43			
2,4,6-Trichlorphenol	5,99			
Pentachlorphenol	4,74			
3,4-Dichlorthiophenol		5,47		
Pyridin			5,25	
3-Picolin			5,7	
4-Picolin			6,0	
3,5-Lutidin			6,1	
2,4-Lutidin			6,7	
2,4,6-Collidin			7,5	

Substanz	pK _a			
	A	B	C	D
Octylamin			10,65	
Essigsäure				4,7
Methoxyessigsäure				3,6
Monochloressigsäure				2,8
Dichloressigsäure				1,3
Trifluoressigsäure				0,2

A) J. Drahonovsky, Z. Vacek

Coll. Czech. Chem. Commun. 36 (1971), 3431-3440

B) J. M. Wilson, R. J. Bayer, D. J. Hupe

J. Am. Chem. Soc. 99:24 (1977), 7922-7927

C) D. D. Perrin

"Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions"

Butterworths, London (1965) (Supplement 1972)

D) A. Albert, E. P. Serjeant

"Ionization Constants of Acids and Bases"

J. Wiley, New York (1962)

II. 3 Präparation der verwendeten Substanzen

II. 3.1 Lösungsmittel:

Zur Herstellung wasserfreier Lösungen wurden die verwendeten Lösungsmittel in kleinen Mengen über einem Molekularsieb 3 Å nachgetrocknet.

II. 3. 2 Phenole:

Mono- und Dichlorphenole wurden einige Tage im Exsikator über Phosphorpentoxid getrocknet, Trichlorphenole und das Pentachlorphenol wurden ohne weitere Behandlung verwendet.

II. 3. 3 Essigsäuren:

Die Essigsäuren wurden in einer "Glove-Box" unter einer mit Phosphorpentoxid getrockneten Stickstoffatmosphäre aufbewahrt, um das Eindringen von Wassermolekülen zu verhindern, ansonsten wurde keine weitere Behandlung vorgenommen.

II. 3. 4 Pyridine:

Die verwendeten substituierten Pyridine wurden nach Trocknung in kleinen Mengen über einem Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ weiterverwendet.

II. 3. 5 Octylamin und 3, 4-Dichlorthiophenol

Diese Substanzen wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

II. 4 Herstellung der Meßlösungen:

Falls nicht anders vermerkt, wurden für die Meßreihen äquimolare Mengen einer Säure und einer Base dem Lösungsmittel zugegeben. Um möglichst wasserfreie Meßlösungen zu erhalten, wurden diese in einer mit Stickstoff gespülten und durch Sicapent getrockneten "Glove-Box" oder unter einer Stickstoffdusche in die Präparatgläschen eingefüllt. Die Spektren wurden sofort nach dem Herstellen der Lösungen aufgenommen.

II.5 Aufnahme der Spektren:

Die Infrarotspektren wurden mit einem Zweistrahlgitterspektrometer Typ 325 der Fa. Bodenseewerk Perkin Elmer aufgenommen. Dieses Gerät erlaubt eine Spektrenaufnahme im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} .

Als Probenküvette wurde eine Küvette der Fa. Perkin Elmer mit NaCl-Fenster benutzt, bei der die Schichtdicke durch unterschiedliche Distanzscheiben variiert werden kann.

Zur Kompensation der Lösungsmittelabsorption wurde eine Vergleichsküvette mit stufenlos verstellbarer Schichtdicke und mit einem NaCl-Fenster der Fa. Perkin Elmer verwendet. Durch die NaCl-Fenster wird, infolge des Absorptionsverhaltens von NaCl, der Spektralbereich auf 4000 bis 600 cm^{-1} beschränkt.

II.6 Leitfähigkeitsmessungen:

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Philips Leitfähigkeitsmeßgerät PW 9501 mit einer Pipettenmeßzelle EA 660-0.1 der Fa. Metrohm, Herisau mit bekannter Zellkonstante (0.0950 cm^{-1}) verwendet. Mit dieser Anordnung sind Messungen im Bereich von $0.2 \times 10^{-6}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bis $3 \times 10^{-3}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ möglich. Die Meßzelle ist an einen Thermostaten der Fa. Lauda angeschlossen, der bei Raumtemperatur eine Temperaturgenauigkeit von $\pm 0.2\text{ K}$ gewährleistet.

Bei Zugrundelegung eines Äquivalentleitwertes für ein dissoziiertes Salz von ca. $10^{-1}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ Mol}^{-1}$ /11/ ergibt sich für die Nachweisgrenze des dissoziierten Salzes eine Konzentration von ca. 10^{-5} Mol/l .

Bei den verwendeten Konzentrationen von 0.05 bis 0.1 Mol/l liegt demnach die Nachweisgrenze unter 0.5 %. Da die Leitfähigkeit sämtlicher Systeme in Tetrachlorkohlenstoff sich nicht meßbar von der des Lösungsmittels unterschied, konnten geladene Spezies in allen Systemen ausgeschlossen werden.

II.7 Auswertung der Spektren:

Quantitative Aussagen bezüglich der Konzentrationen gewisser Spezies können durch Kenntnis der integralen Extinktion der von diesen Spezies erzeugten Banden - über das Lambert-Beer'sche Gesetz - gemacht werden.

Die einfachste Methode zur Extinktionsbestimmung einer Bande besteht im Ablesen und Aufsummieren der spektralen Extinktionswerte in äquidistanten Wellenzahlenschritten von Anfangs- bis Endwellenzahl der Bande. Nach Abzug des Untergrundes ergibt sich die gesuchte integrale Extinktion (Integration nach der Sehnens-Trapez-Regel). Diese einfache Methode kann jedoch nur dann angewendet werden, wenn die betreffende Bande isoliert oder eindeutig unterscheidbar von anderen Banden vorliegt. Falls dies nicht der Fall ist, müssen größere digitale Rechenanlagen zu Hilfe genommen werden, um sich überlagernde Banden zu trennen. Dabei wird das gemessene Extinktionsprofil als Summe einzelner Banden, explizit durch sog. Cauchy-Profile

$$E(\bar{\nu}) = a \exp \left[-c (\bar{\nu} - b)^2 \right] + \frac{d}{1 + e (\bar{\nu} - b)^2}$$

angenähert.

Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß pro Bande 5 Parameter (a bis e) so variiert werden müssen, daß die sich ergebende Summe der Banden optimal an das gemessene Extinktionsprofil angenähert wird (beispielsweise nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate).

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde ein Rechenprogramm erstellt, mithilfe dessen bis zu 5 sich überlagernde Banden getrennt werden können (siehe Anhang 1).

Die Auswertung der kontinuierlichen Absorption besteht in der Bestimmung der Extinktion bei bestimmten Wellenzahlen in bestimmten Bereichen. Die erhaltenen Werte werden immer auf 1 Mol/l erzeugende Spezies in 1 cm Schichtdicke bezogen.

II. 8 Fehlerbetrachtung:

Die Genauigkeit der aus den IR-Messungen erhaltenen Größen wird durch mehrere Faktoren beeinflusst.

II. 8.1 Probenpräparation

Bei der Einwaage von festen und flüssigen Substanzen beträgt der geschätzte relative Konzentrationsfehler $\Delta c/c$ ca 1 % bei den gewählten Ansatzmengen - Herstellung von ca. 5 ml 0,1 molare Lösungen. Die flüssigen Substanzen wurden, wie die festen, eingewogen, da hierdurch die Genauigkeit bei den gewählten Mengen gegenüber der Methode der Zupipettierung erheblich größer ist. Die Lösungsmittelmengen wurden zupipettiert.

II. 8.2 Spektrenaufnahme

Die Genauigkeit der Spektrenaufnahme ist durch das Gerät, die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke und die Ablesegenauigkeit vorgegeben. Der relative Fehler $\Delta E/E$ der Extinktionsmessung wurde auf maximal ca. 3 % geschätzt (für Extinktionen kleiner -0,2). Dieser Fehler setzt sich zusammen aus dem relativen Fehler der Schichtdicke $\Delta d/d = 1,5$ %, dem vorgegebenen Gerätefehler $\Delta E/E = 0,5$ % (für Extinktionen kleiner -0,2 und größer -0,8) und dem geschätzten Ablesefehler von ca. 1 %.

II. 8. 3 Bandenaufnahme

Die größte Unsicherheit quantitativer IR-Bandenauswertung besteht in der Festlegung des Untergrundes bzw. der Basislinie und in der Trennung mehrerer sich überlagernder Banden. Der durch die Festlegung der Basislinie entstehende Fehler kann in erster Näherung vernachlässigt werden, da bei der quantitativen Auswertung nur Quotienten von integralen Extinktionen gebildet werden. Die Genauigkeit der integralen Extinktion einer Bande hängt ab von der Anzahl der sich mit dieser Bande überlagernden Banden, von dem Überlappingsgrad und von der Genauigkeit der Anpassung der berechneten Summe der sich überlagernden Banden an das gemessene Extinktionsprofil. Der mittlere relative Fehler liegt hier zwischen 5 und 15 %.

Bei der Auswertung der kontinuierlichen Absorption liegt der mittlere relative Fehler zwischen 7 und 15 %, da die Extinktionswerte dem Betrag nach kleiner sind und die Differenzen zwischen Extinktionswerten gebildet werden.

III Theoretischer Teil

III.1 Polarisierbare Wasserstoffbrücken

III.1.1 Definition der Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung wird als die Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Wasserstoffatom (AH) und einem Atom oder einer Gruppe von Atomen (B) aufgefaßt, falls die Wechselwirkungsenergie größer als der Energiebeitrag ist, der durch Dispersionswechselwirkung zustande kommen würde /1/. A und B müssen dabei elektronegative Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, **Schwefel** oder Halogene, sein oder enthalten /2/.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Lösungen kann im IR-Spektrum anhand der Veränderung der Bande der Valenzschwingungen ν_{AH} der Donorgruppe beobachtet werden. Die Bande der Valenzschwingung verschiebt sich im verbrückten Zustand zu kleineren Wellenzahlen, wird erheblich verbreitert und die Intensität wächst stark an. Wie noch beschrieben wird, kann sich die beobachtete Absorptionsbande so extrem verbreitern, daß kein eindeutiges Maximum mehr erkennbar ist. Man spricht dann nicht mehr von einer verschobenen Bande, sondern von einer kontinuierlichen Absorption, die sich von der Lage der Bande der Valenzschwingung des unverbrückten Donors bis zum Ende des beobachteten Bereichs erstrecken kann, wobei das Kontinuum eine Struktur aufweisen kann, die sich bisweilen auf Übergänge oder Gruppen von Übergängen zurückführen lassen kann.

III. 1. 2 Brückenpotential

Die außerordentlich starke Absorption und Bandenverbreiterung können wie folgt erklärt werden:

Die potentielle Energie eines Protons in einer Wasserstoffbrücke ist von der Lage des Protons, von der Umgebung, von der Donorstärke, Akzeptorstärke und vom elektrischen Feld abhängig. Der Verlauf des Potentials kann mit Hilfe der SCF-MO-LCGO-Methode berechnet werden, wobei die Donor- und Akzeptormoleküle (A^- und B) und das Proton (H^+) als quantenmechanische Systeme betrachtet werden. In adiabatischer Näherung ergibt sich durch Lösung der Elektronengleichung bei fixierter Lage von A und B das Potential durch Verschiebung desselben entlang der Brückenachse. Die Form, die dieses Potential annehmen kann, reicht vom asymmetrischen Doppelminimumpotential mit der tieferen Mulde links über das symmetrische Doppel- bzw. Einfachminimumpotential bis hin zum asymmetrischen Doppelminimumpotential mit der tieferen Mulde rechts. Der symmetrische Fall kann, wie später noch gezeigt wird, nur in einer isolierten Wasserstoffbrücke auftreten.

Exakte Berechnungen wurden z.B. an $H_5O_2^+$ (/3/ - /6/) und $HCOOH-H_2O-HOOC^-$ (/7/) bereits durchgeführt. Durch weitere Arbeiten (/10/ und /11/) wurde gezeigt, daß die Symmetrie des Potentials umgebungsabhängig ist. Mit zunehmender Polarität der Umgebung nimmt die freie Energie der Brücke ab.

III. 1. 3 Kontinuierliche Absorption

Ursache der kontinuierlichen Absorption ist die Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken mit ihrer Umgebung. Die Wechselwirkung setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

a) Induktionswechselwirkung

Hierbei wird berücksichtigt, daß die Wasserstoffbrücke in Lösung mit dem Lösungsmittel, mit anderen Wasserstoffbrücken und, falls die Brücke geladen ist, mit Gegenionen der Brücke in Wechselwirkung tritt. In Rechnungen kann die Induktionswechselwirkung dadurch berücksichtigt werden, daß dem Protonenpotential eine homogene elektrische Feldverteilung überlagert wird (/8/).

b) Kopplung der Protonenübergänge mit zwischenmolekularen Schwingungen

Hierfür kommen die Kopplungen der Wasserstoffbrückenschwingung mit der zugehörigen Valenzschwingung des Donors und mit anderen intramolekularen, kleinwellenzahligen Schwingungen in Betracht.

c) Protodispersionswechselwirkung

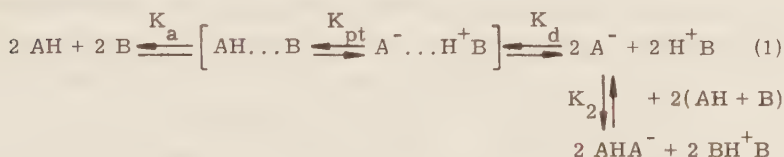
Ungeladene Brücken, die durch die Induktionswechselwirkung noch nicht zu stark deformiert sind, können nach der Art der van-der-Waal'schen Kräfte miteinander wechselwirken. Dabei hängt die Wechselwirkungsenergie vom Abstand und der räumlichen Anordnung der beteiligten Brücken ab. Es wurde gezeigt /8/, daß die Protonenbewegungen in nahe beieinander liegenden, noch nicht zu stark deformierten Brücken korreliert sind.

Sowohl die Induktions- als auch die Protodispersionswechselwirkung sind rein statistischer Natur, so daß nicht ein Potential mit entsprechenden Energieniveaus vorliegt, sondern eine Verteilung von Potentialen mit zugehörigen Energieniveaus und somit eine wesentlich größere Anzahl von Übergängen gegeben ist. Diese

führen zu einer kontinuierlichen Absorption. Hierzu kommt, daß auch die Gleichgewichtsbrückenlänge statistisch streut, wodurch die Anzahl der verschiedenen Übergänge erhöht wird /5/. Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen ist schon die kontinuierliche Absorption des H_5O_2^+ berechnet worden /9/.

III.2 Symmetrieänderungen an Wasserstoffbrückenpotentialen

Für eine gegebene Wasserstoffbrücke, charakterisiert durch die Symbolik $\text{AH} \dots \text{B}$, bestehen in einem Lösungsmittel folgende Gleichgewichte:



Die Gleichgewichtskonstante K_{pt} ist der Gegenstand der weiteren Untersuchung.

Für den Fall eines Doppelminimumpotentials mit ΔE als Energiedifferenz der beiden untersten Niveaus und unter der Voraussetzung, daß das System sich wie ein ideales Gas verhält, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante folgender Ausdruck:

$$K_{pt} = \frac{z_R}{z_L} \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

wobei z_R und z_L die Zustandssummen der beiden entsprechenden Zustände der Brücke im Standardzustand sind.

Statistisch gedeutet, ist die Gleichgewichtskonstante K_{pt} die Summe der Wahrscheinlichkeiten dafür, daß sich die Brücke in einem beliebigen Niveau der polaren Grenzstruktur befindet, dividiert durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten dafür, daß sich die

Brücke in einem beliebigen Niveau der unpolaren Grenzstruktur befindet. Bei Vernachlässigung aller angeregten Niveaus, oder wenn die angeregten Niveaus identisch sind, wird die Gleichgewichtskonstante zum Verhältnis der relativen Besetzungszahlen der beiden Grundniveaus. Aus dieser Überlegung heraus werden nach Messung von $K_{pt} = [A^- \dots H^+B] / [AH \dots B]$ Schlüsse auf den Symmetriegrad des Potentials gemacht. Für eine gegebene Wasserstoffbrücke zwischen dem Donor AH und dem Akzeptor B hängt dieser im wesentlichen von Umgebungseinflüssen ab. Durch Rechnungen am Beispiel $H_5O_2^+$ wurde gezeigt /10/, daß bei Einwirkung eines elektrischen Feldes die Symmetrie eines Doppel-minimumpotentials erheblich gestört wird.

Durch Messungen an $OH \dots N \rightleftharpoons O^- \dots H^+N$ Wasserstoffbrücken wurde nachgewiesen /11/, daß mit zunehmender Polarität der Umgebung - relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels - die Gleichgewichtskonstante K_{pt} einer gegebenen Wasserstoffbrücke zunimmt.

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt demnach eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur polaren Grenzstruktur hin bzw. eine Veränderung von ΔE .

Aus Gründen der besseren Übersicht wird folgende neue Größe eingeführt: der Protontransfer

$$PT = \frac{[A^- \dots H^+B] \cdot 100}{[AH \dots B] + [A^- \dots H^+B]} = \frac{100 K_{pt}}{1 + K_{pt}} \quad (3)$$

definiert als das prozentuale Gewicht der polaren Grenzstruktur. Durch geringfügige Änderungen am Protondonor A und/oder am Protonakzeptor B, beispielsweise Substitutionen, wird der Symmetriegrad des Potentials ebenfalls verändert. Für eine auf diese Weise

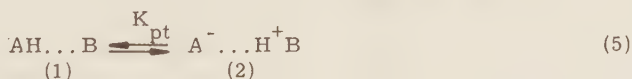
entstandene Systemfamilie gilt nach /12/ und /13/ die Beziehung

$$\log K_{pt} = \xi \cdot [pK_a(BH^+) - pK_a(AH)] + \delta \quad (4)$$

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, für derartige Systemfamilien den ΔpK_a -Wert zu finden, für den unter Normalbedingungen $K_{pt} = 1$ (PT = 50 %) gilt, und durch Vergleich mehrerer Familien eine Reihung nach Donorstärke aufzustellen.

III. 3 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{pt}

Bei Kenntnis der Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichtskonstanten K_a , K_d und K_2 kann das Protontransferegleichgewicht



berechnet werden.

Die Änderung der freien Enthalpie eines idealen Gases ist bei konstanter Temperatur:

$$dG = Vdp = nRT/pdp \quad (6)$$

Bezogen auf einen Standardzustand ($p^0 = 1 \text{ atm}$) erhält man:

$$G - G^0 = nRT \ln p \quad (7)$$

Für eine chemische Reaktion gilt demnach:

$$G_2 - G_1 - (G_2^0 - G_1^0) = RT \sum_{i=1}^2 \nu_i \ln p_i \quad (8)$$

wobei ν_i die Molzahl und p_i der Partialdruck der i -ten Komponente sind.

Im chemischen Gleichgewicht ist $\Delta G = G_2 - G_1 = 0$, so daß

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{p_2^{\nu_2}}{p_1^{\nu_1}} \quad \text{ist.} \quad (9)$$

Die molare freie Enthalpie für die Reaktion (5) ist also

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{p(A^- \dots H^+ B)}{p(AH \dots B)} = -RT \ln K_p \quad (10)$$

Da aber die Komponenten $(AH \dots B)$ und $(A^- \dots H^+ B)$ sich nicht wie ideale Gase verhalten, sondern gelöste Stoffe in einem Lösungsmittel sind, gilt anstatt (10):

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{\alpha(A^- \dots H^+ B)}{\alpha(AH \dots B)} \quad (11)$$

wobei α die Aktivität ist.

Durch Einsetzen von $\alpha = \gamma \cdot c$, wobei c die Konzentration und der Aktivitätskoeffizient bezogen auf die Konzentration sind, ergibt sich:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{\gamma^{(2)} c^{(2)}}{\gamma^{(1)} c^{(1)}} = -RT \ln K_\gamma \cdot K_c \quad (12)$$

K_c ist identisch mit der Gleichgewichtskonstanten K_{pt} , die in Gleichung (3) definiert wurde.

In verdünnten Lösungen, in denen das Solvendum näherungsweise dem Henry'schen Gesetz und das Solvens dem Raoult'schen Gesetz gehorchen, können die Standardzustände so gewählt werden,

daß die γ_i gegen 1 streben. Damit wird die molare freie Enthalpie näherungsweise:

$$\Delta G^0 \approx -RT \ln K_{pt} \quad (13)$$

Die Änderung der molaren freien Enthalpie wird für eine Systemfamilie von den Parametern δ , ξ und ΔpK_a nach den Gleichungen (3) und (13) bestimmt. δ und ξ sind innerhalb einer Systemfamilie und für ein Lösungsmittel konstant.

$\Delta G^0 = 0$ (bzw. $K_{pt} = 1$) bedeutet nicht, daß ein symmetrisches Potential vorliegt, sondern daß in der Lösung gleich viel Wasserstoffbrücken im unpolaren wie im polaren Grenzzustand vorliegen. Ein symmetrisches Potential liegt dann vor, wenn bei konstanter Temperatur und einem Standarddruck die Enthalpiedifferenz

$$\Delta H^0 = 0 \quad (14)$$

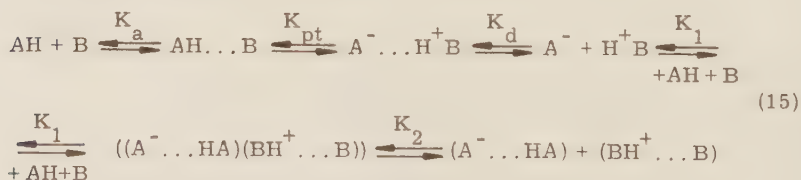
ist. ΔH^0 ist die Enthalpiedifferenz zwischen polarem und unpolarem Zustand (vgl. (5)).

IV. Messungen

IV.1.1 Allgemeine Vorbetrachtungen

Die Donor- und Akzeptoreigenschaften können durch die pK_a -Werte charakterisiert werden (pK_a -Wert des protonierten Akzeptors). Wie bereits erwähnt (Gln. (4)), ist der Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante innerhalb einer sog. Donor-/Akzeptorfamilie linear von ΔpK_a abhängig /12/, /13/, wobei die Steigung hauptsächlich von der Donor-/Akzeptorfamilie abhängt und der Achsenabschnitt für eine Donor-/Akzeptorfamilie im wesentlichen von der Umgebung (Polarität des Lösungsmittels) beeinflusst wird. Der Umgebungseinfluß kann durch den sog. Onsager-Parameter $P_o = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ des Lösungsmittels charakterisiert werden, und der Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante ist dabei ohne Berücksichtigung spezifischer Wechselwirkungen, wie in /11/ gezeigt, linear von P_o abhängig.

Um die freie Enthalpie einer Wasserstoffbrücke in einem Lösungsmittel bestimmen zu können, wird von folgender Reaktion ausgegangen:



welche durch die Konstanten K_a , K_{pt} , K_d , K_1 und K_2 bestimmt ist.

IV. 1. 2 Geladene Spezies und Dissoziationsgleichgewicht

Durch Leitfähigkeitsmessungen konnten in allen Fällen, in denen Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet wurde, das Auftreten geladener Spezies ausgeschlossen werden, da die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe im Lösungsmittel sich kaum von der spezifischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels unterschieden, der Unterschied war kleiner als $2 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Jedoch können aufgrund der Leitfähigkeitsmessungen gemeinsam solvatisierte Ionenpaare der Form $((A^- \dots AH)(BH^+ \dots B))$ nicht ausgeschlossen werden. Da aber den Infrarotspektren keine Hinweise auf die Bildung von $BH^+ \dots B$ - Brücken zu entnehmen sind, kann diese Art Spezies ebenfalls ausgeschlossen werden. Aufgrunddessen können in der in Gleichung (15) beschriebenen Reaktion die Gleichgewichtskonstanten K_d , K_1 und K_2 vernachlässigt werden.

IV. 2. 1 OH...N - Wasserstoffbrücken zwischen Chlor-substituierten Phenolen und Octylamin in Tetrachlorkohlenstoff

Frühere Untersuchungen an Protontransferwasserstoffbrücken dieser Art zeigten, daß ein Doppelminimumpotential vorliegt /11/, /14/, /15/. Die Eigenschaften der Wasserstoffbrücken werden bestimmt durch die Donoreigenschaften des substituierten Phenols bzw. die Akzeptoreigenschaften des Octylamins und durch die Wirkung des Lösungsmittels.

IV. 2. 1. 1 Assoziationsgleichgewicht

Die Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a kann aus Daten aus dem Infrarotspektrum erfolgen. Der Anteil des unverbrückten Phenols läßt sich anhand der Bande der OH-Valenzschwingung bei ca. 3540 cm^{-1} bestimmen. Diese Bande ist in den Spektren der Abbildungen 2-4 zwischen 3610 cm^{-1} und 3520 cm^{-1} zu erkennen.

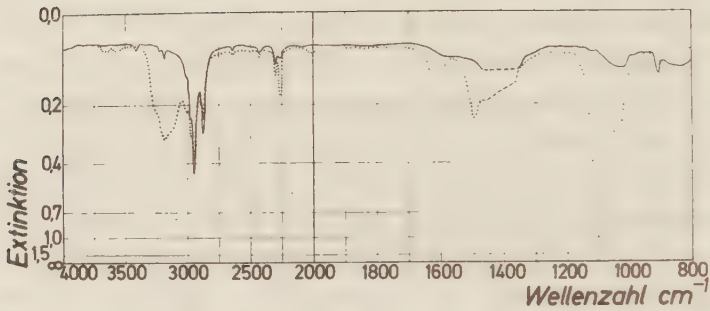


Abb. 1: (—) Octylamin, (...) Octylammoniumperchlorat 0,1 Mol/l in Acetonitril; Schichtdicke: 0,2 mm
Acetonitril wurde als Lösungsmittel gewählt, da Octylammoniumperchlorat in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist.

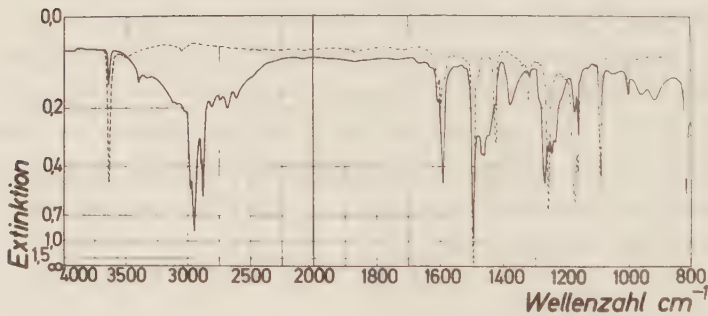


Abb. 2: (...) 4-Chlorphenol, (—) 4-Chlorphenol + Octylamin 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

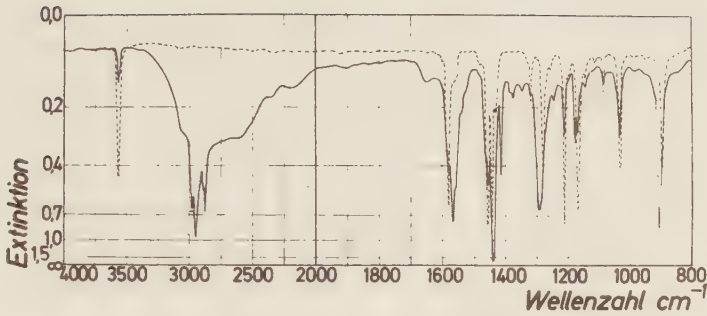


Abb. 3: (...) 2,3-Dichlorphenol, (—) 2,3-Dichlorphenol + Octylamin
0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

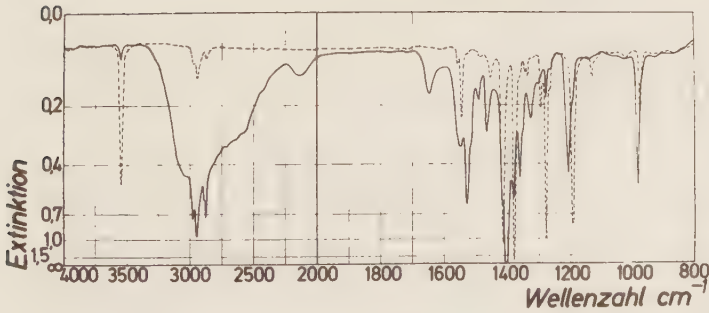


Abb. 4: (...) Pentachlorphenol, (—) Pentachlorphenol + Octylamin
0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

Durch Berechnung des Quotienten aus den integralen Extinktionen dieser Bande in der Meßlösung und in einer Lösung mit bekannter Phenolkonzentration läßt sich die Konzentration des freien Phenols in der Meßlösung bestimmen. Unter Zuhilfenahme des Lambert-Beer'schen-Gesetzes erhält man:

$$\frac{E_1}{E_o} = \frac{c_1 d_1 \bar{\epsilon}_{OH}}{c_o d_o \bar{\epsilon}_{OH}} \quad (\text{bzw.} \quad c_1 = \frac{E_1}{E_o} c_o \quad \text{für } d_1 = d_o) \quad (16)$$

wobei E_1 die integrale Extinktion der Bande der OH-Valenzschwingung in der Meßlösung ist,
 E_o dto. in einer Lösung mit bekannter Phenolkonzentration c_o
 d_1, d_o Schichtdicken der jeweiligen Messungen sind und
 $\bar{\epsilon}_{OH}$ der integrale Extinktionskoeffizient der Bande der OH-Valenzschwingung ist.

$$\bar{\epsilon} = \int_{\bar{\nu}_u}^{\bar{\nu}_e} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Aufgrund der Stöchiometrie kann man nun die Assoziationskonstante berechnen:

$$K_a = (c_3 + c_4) / (c_1 c_2) \quad (17)$$

wobei c_2 die Konzentration des freien Octylamins,
 c_3 die Konzentration der unpolaren Grenzstruktur der Brücke und
 c_4 die Konzentration der polaren Grenzstruktur der Brücke sind.

Da nun $c_1 = c_2$ und $c_3 + c_4 = c_o - c_1$ ist, wobei c_o die Einwaagekonzentration des Phenols bzw. des Octylamins ist, vereinfacht

sich Gleichung (17) zu:

$$K_a = (c_o - c_1)/c_1^2 \quad (18)$$

Bei Auftragen von $\log K_a$ gegen ΔpK_a (Abb. 5) zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf, der bereits mehrfach für eine Donor-/Akzeptorfamilie gefunden wurde /16/ - /21/, und der auch von /12/, /13/ gefordert wird, falls Gleichung (4) gültig sein soll.

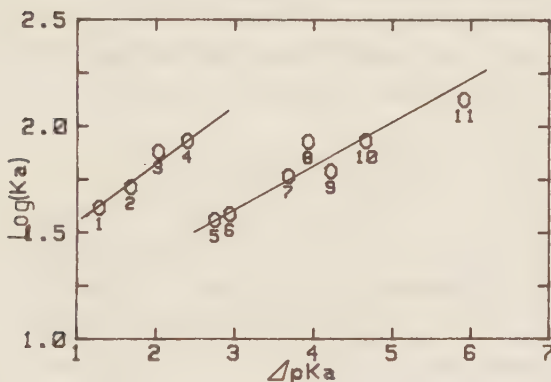


Abb. 5: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_a gegen ΔpK_a des Systems Octylamin - Chlor-substituierte Phenole

Donor:

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| 1) 4-Chlorphenol | 7) 2, 3, 4-Trichlorphenol |
| 2) 3-Chlorphenol | 8) 2, 4, 5-Trichlorphenol |
| 3) 3, 4-Dichlorphenol | 9) 2, 3, 5-Trichlorphenol |
| 4) 3, 5-Dichlorphenol | 10) 2, 4, 6-Trichlorphenol |
| 5) 2, 4-Dichlorphenol | 11) Pentachlorphenol |
| 6) 2, 3-Dichlorphenol | |

Betrachtet man die Assoziationskonstante in Abhängigkeit vom ΔpK_a (Abbildung 5), dann zerfallen die Chlor-substituierten Phenole in zwei Gruppen, und zwar in Phenole mit und ohne Ortho-substituent, erkennbar durch Parallelverschiebung der Geraden, wobei die Geradensteigung annähernd konstant bleibt. Dies ist verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß ein Halogensubstituent in Orthoposition eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden kann, die in Konkurrenz zur Komplexbildung steht.

IV. 2. 1. 2 Protontransfergleichgewicht

Aus dem Vorhergehenden sind die Konzentrationen des freien substituierten Phenols und die zugehörige Assoziationskonstante K_a bekannt. Um die Protontransfergleichgewichtskonstante

$$K_{pt} = c_4/c_3 = (c_o - c_1 - c_3)/c_3 = c_4/(c_o - c_1 - c_4) \quad (19)$$

zu errechnen, muß demnach nur noch die Konzentration der polaren (c_4) oder der unpolaren (c_3) Grenzstruktur der Brücke bestimmt werden. Hierfür eignen sich alle entweder für das verbrückte Octylamin, das verbrückte Octylammonium, das verbrückte Phenol oder das verbrückte Phenolat charakteristischen Banden, die nicht von Lösungsmittelbanden, anderen Banden uncharakteristischer Schwingungen der beiden Restmoleküle oder Banden des Komplexes - die nicht auf den Protontransfer reagieren - zu stark überlagert sind. Hier wurde die Bande der NH_3^+ -Schwingung des Octylammoniums bei 1620 cm^{-1} in allen Fällen zur Bestimmung der Konzentration c_4 aus Gleichung (19) herangezogen (vgl. /15/). Diese Bande ist in Abbildung 1 deutlich zu sehen.

Der integrale Extinktionskoeffizient dieser Bande wurde aus der integralen Extinktion der Bande im Komplex Octylamin-Pentachlorphenol berechnet, da aus den Phenol- und Phenolat-spezifischen Banden bei 1185 cm^{-1} bzw. 1210 cm^{-1} ersichtlich ist, daß der verbrückte Komplex vollständig in der polaren Grenzstruktur der Brücke vorliegt (vgl. Abb. 4 und /22/).

Die auf diese Weise in Abhängigkeit von dem ΔpK_a -Wert errechneten Protonentransfergleichgewichtskonstanten K_{pt} wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Gleichung (4) angepaßt (Abb. 6).

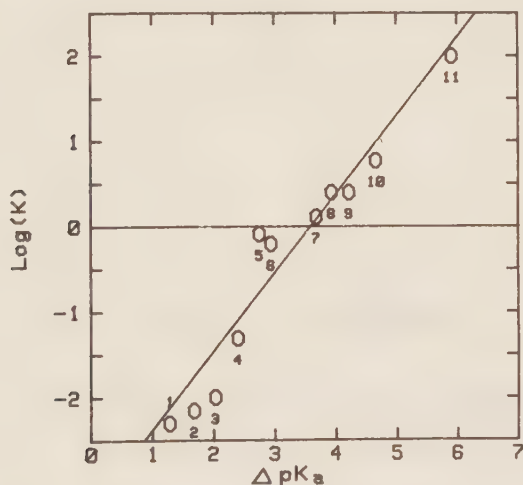


Abb. 6: Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante K_{pt} in Abhängigkeit von ΔpK_a des Systems Octylamin-Chlor-substituierte Phenole; (O) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade Donor:

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1) 4-Chlorphenol | 7) 2,3,4-Trichlorphenol |
| 2) 3-Chlorphenol | 8) 2,4,5-Trichlorphenol |
| 3) 3,4-Dichlorphenol | 9) 2,3,5-Trichlorphenol |
| 4) 3,5-Dichlorphenol | 10) 2,4,6-Trichlorphenol |
| 5) 2,4-Dichlorphenol | 11) Pentachlorphenol |
| 6) 2,3-Dichlorphenol | |

Hieraus ergeben sich folgende Werte:

$$\xi = 0,92 \quad \delta = -3,30 \quad \Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 3,6$$

Der Protontransfer ist in Abhängigkeit von ΔpK_a in Abbildung 7 dargestellt.

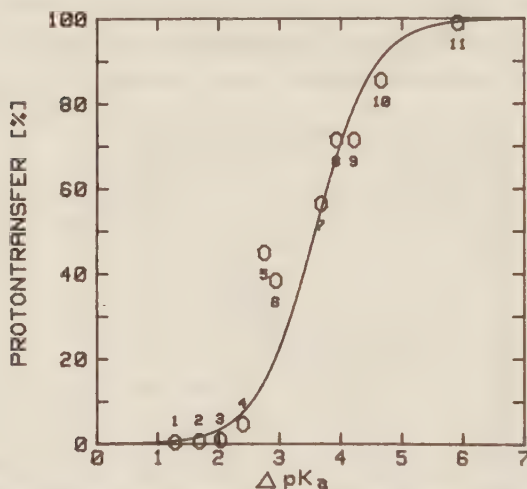


Abb. 7: Protontransfer des Systems Octylamin - Chlor-substituierte Phenole in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (O) Meßpunkte, (—) über die gewonnenen Konstanten δ und ξ^a berechnete Kurve

Donor:

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1) 4-Chlorphenol | 7) 2,3,4-Trichlorphenol |
| 2) 3-Chlorphenol | 8) 2,4,5-Trichlorphenol |
| 3) 3,4-Dichlorphenol | 9) 2,3,5-Trichlorphenol |
| 4) 3,5-Dichlorphenol | 10) 2,4,6-Trichlorphenol |
| 5) 2,4-Dichlorphenol | 11) Pentachlorphenol |
| 6) 2,3-Dichlorphenol | |

IV.2.1.3 Kontinuierliche Absorption

Wie aus den obigen Ergebnissen ersichtlich ist, liegt ein Wasserstoffbrückensystem mit einem Doppelminimumpotential vor. Durch Erhöhung der Donorstärke (Substitution) des substituierten Phenols wird die Symmetrie des Potentials derart verändert, daß bei niedrigem ΔpK_a die tiefere Mulde bevorzugt auf der Seite des Donors und bei höherem ΔpK_a die tiefere Mulde bevorzugt auf der Seite des Akzeptors ist.

Dieser Sachverhalt wird durch den Verlauf der kontinuierlichen Absorption in Abhängigkeit vom ΔpK_a bestätigt. Die Spektren der Abbildungen 2 und 4 zeigen in allen Fällen eine Erhöhung der Absorption, ausgehend von der OH-Valenzschwingung bis über den gesamten untersuchten Bereich.

Die Extinktion der kontinuierlichen Absorption wurde in der bei allen Spektren von anderen Banden freien Region bei 1800 cm^{-1} ausgewertet. In Abbildung 8 ist die gemessene Extinktion bezogen auf 1 Mol/l gebildete Brücken in einer 1 cm dicken, durchstrahlten Schicht gegen den ΔpK_a - Wert aufgetragen.

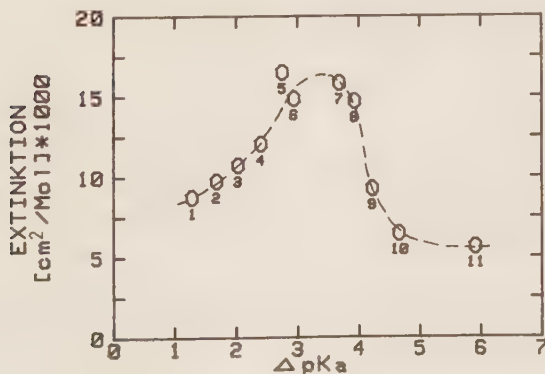


Abb. 8: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems Octylamin-Chlor-substituierte Phenole in Abhängigkeit von ΔpK_a

Man erkennt deutlich das Maximum in dem ΔpK_a -Bereich, in dem $\log K_{pt} \approx 0$ ist.

Trägt man die gemessene kontinuierliche Absorption gegen $\log K_{pt}$ auf, wobei $\log K_{pt}$ durch $\xi \Delta pK_a + \delta$ berechnet wird, so erkennt man in Abbildung 9, daß das Maximum nicht bei $K_{pt} = 1$ liegt, sondern etwas nach kleineren Werten hin verschoben ist.

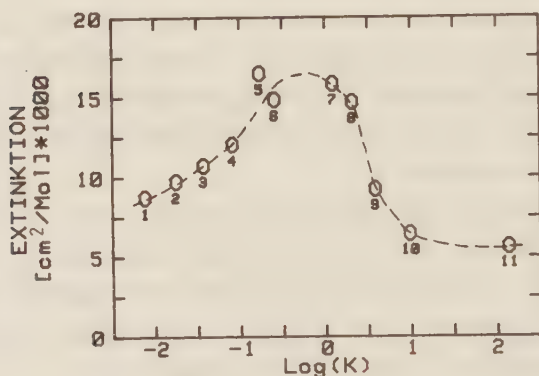


Abb. 9: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems Octylamin-Chlor-substituierte Phenole in Abhängigkeit von $\log K_{pt}$

Donor:

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1) 4-Chlorphenol | 7) 2,3,4-Trichlorphenol |
| 2) 3-Chlorphenol | 8) 2,4,5-Trichlorphenol |
| 3) 3,4-Dichlorphenol | 9) 2,3,5-Trichlorphenol |
| 4) 3,5-Dichlorphenol | 10) 2,4,6-Trichlorphenol |
| 5) 2,4-Dichlorphenol | 11) Pentachlorphenol |
| 6) 2,3-Dichlorphenol | |

Die Verschiebung des Maximums zu kleineren Werten hin kann folgendermaßen erklärt werden:

Die molare freie Enthalpie des Protonentransfergleichgewichts bezogen auf einen Standardzustand beträgt:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_{\text{pt}}^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (20)$$

Die Enthalpieänderung $\Delta H_{\text{pt}}^{\circ}$ kann dabei in zwei Komponenten aufgespalten werden:

$$\Delta H_{\text{pt}}^{\circ} = \Delta H_{\text{IB}}^{\circ} + \Delta H_{\text{W}}^{\circ} ,$$

wobei $\Delta H_{\text{IB}}^{\circ}$ die Enthalpie der von äußeren Einflüssen isolierten Brücke ist und sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. $\Delta H_{\text{W}}^{\circ}$ ist der auf Umgebungseinflüssen beruhende Anteil, dieser ist immer negativ.

Im Falle eines symmetrischen Doppelminimumpotentials wird das Maximum der kontinuierlichen Absorption erwartet - also

$\Delta H_{\text{pt}}^{\circ} = \Delta H_{\text{IB}}^{\circ} + \Delta H_{\text{W}}^{\circ} = 0$. Anhand der Gleichung (20) erkennt man, daß in diesem Fall ΔG° ungleich Null ist wegen des letzten Summanden $T \Delta S^{\circ}$ und, da $\log K_{\text{pt}} \sim -\Delta G^{\circ}$, folgt hieraus und aus der Tatsache, daß das Maximum zu negativen Werten verschoben ist, daß die Entropie des polaren Zustandes der Wasserstoffbrücke kleiner als die des unpolaren Zustandes ist.

IV. 2.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Donor	ΔpK_{a}	K_{a}	K_{pt}
4-Chlorphenol	1,28	41,28	0,005
3-Chlorphenol	1,68	51,69	0,007
3,4-Dichlorphenol	2,03	76,06	0,010
3,5-Dichlorphenol	2,40	85,60	0,049

Donor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
2,4-Dichlorphenol	2,75	36,25	0,818
2,3-Dichlorphenol	2,94	38,76	0,626
2,3,4-Trichlorphenol	3,68	58,35	1,299
2,4,5-Trichlorphenol	3,93	84,97	2,508
2,3,5-Trichlorphenol	4,22	61,63	2,509
2,4,6-Trichlorphenol	4,66	85,60	5,897
Pentachlorphenol	5,91	133,47	-

IV. 3.1 OH...N - Wasserstoffbrücken zwischen Pentachlorphenol und

Methyl-substituierten Pyridinen in Tetrachlorkohlenstoff

Am System substituierte Phenole - substituierte Pyridine wurden

bereits Dipolmomentmessungen im Lösungsmittel Cyclohexan

vorgenommen /23/. Es ergab sich ein Symmetriepunkt bei

$\Delta pK_a (K_{pt} \approx 1) = 3,1$ bei 298 K. Als Symmetriepunkt wird hier und im folgenden der Punkt verstanden, für den $K_{pt} = 1$ ist.

In den Abbildungen 10 und 11 sind die Spektren einiger dieser Systeme gezeigt.

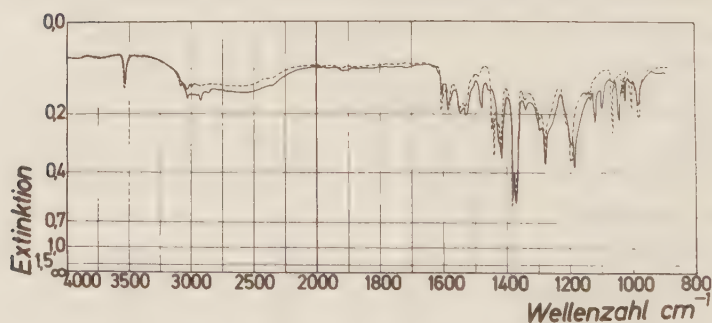


Abb. 10: (---) Pentachlorphenol + Pyridin, (—) Pentachlorphenol + 3-Picolin 0,05 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

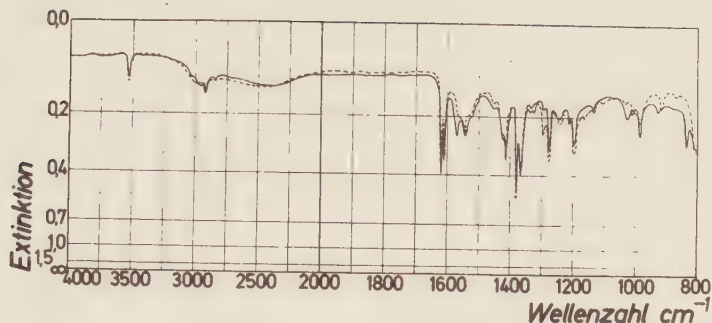


Abb. 11: (---) Pentachlorphenol + 2,4-Lutidin, (—) Pentachlorphenol + 2,4,6-Collidin 0,05 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

Man erkennt durch Vergleich der Spektren die Abnahme der Intensität der Bande der OH-Valenzschwingung des Pentachlorphenols bei 3522 cm^{-1} und die Zunahme der kontinuierlichen Absorption mit zunehmendem ΔpK_a .

IV.3.1.1 Assoziationsgleichgewicht

Die Assoziationskonstante K_a wird hier analog zu IV.2.1.1 anhand der Banden der OH-Valenzschwingung des reinen Pentachlorphenols und des Pentachlorphenols im Komplex berechnet. Auch hier erkennt man in Abbildung 12, daß der Logarithmus der Assoziationskonstante K_a linear vom ΔpK_a -Wert abhängt. Wie bereits in IV.2.1.1 beschrieben, kann man jetzt analog die substituierten Pyridine in zwei Gruppen aufteilen, mit und ohne Orthosubstituent.

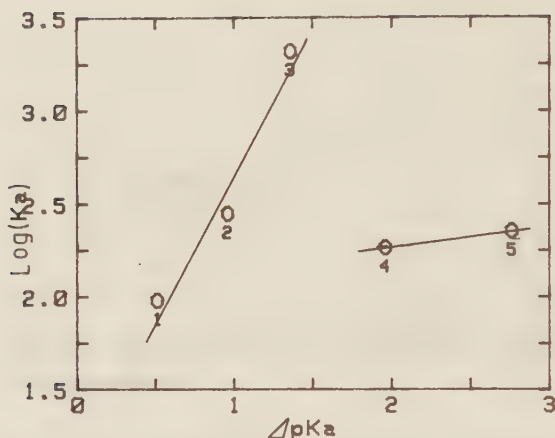


Abb. 12: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_a in Abhängigkeit von ΔpK_a des Systems Pentachlorphenol - substituierte Pyridine Akzeptor:

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1) Pyridin | 4) 2, 4-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2, 4, 6-Collidin |
| 3) 3, 5-Lutidin | |

IV. 3. 1. 2 Protonentransfergleichgewicht

Durch Kenntnis der Assoziationskonstanten und der Konzentration des unverbrückten Pentachlorphenols im jeweiligen Komplex wird die Protonentransfergleichgewichtskonstante K_{pt} ebenfalls mithilfe von Gleichung (19) berechnet. Dazu wird die Bande des Pentachlorphenols bei 1185 cm^{-1} ($\delta\text{-OH}$) herangezogen, die charakteristisch für die unpolare Grenzstruktur ist (das Bandenpaar bei 1185 cm^{-1} und 1215 cm^{-1} ist charakteristisch für die unpolare bzw. polare Grenzstruktur /22/).

In Abbildung 13 ist der Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante K_{pt} in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert aufgetragen.

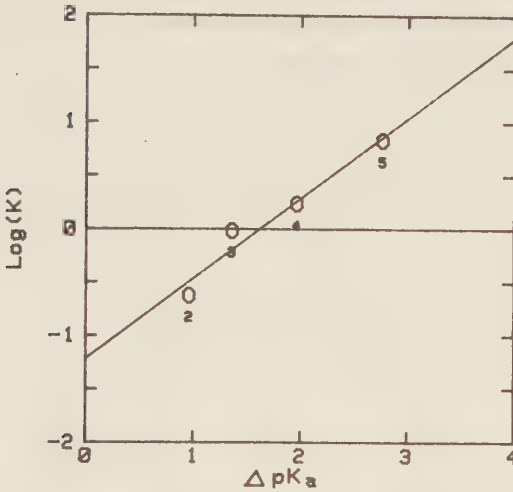


Abb. 13: Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante K_{pt} in Abhängigkeit von ΔpK_a des Systems Pentachlorphenol - substituierte Pyridine; (O) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade Akzeptor:

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 2) 3-Picolin | 4) 2, 4-Lutidin |
| 3) 3, 5-Lutidin | 5) 2, 4, 6-Collidin |

Für δ und ξ ergaben sich folgende Werte:

$$\xi = 0,75 \quad \delta = -1,22 \quad \Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 1,6$$

Der Symmetriepunkt weicht beträchtlich von dem in Cyclohexan mit Hilfe Dipolmomentmessungen gefundenen (3,1) ab.

Der Protontransfer in Abhängigkeit vom ΔpK_a ist in Abbildung 14 dargestellt, wobei die ausgezogene Kurve mithilfe der obigen Zahlenwerte rechnerisch ermittelt wurde.

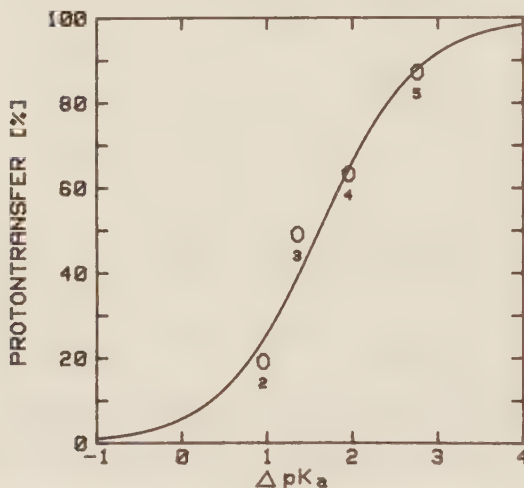


Abb. 14: Protontransfer des Systems Pentachlorphenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit vom ΔpK_a ; (0) Meßpunkte, (—) mit Hilfe der gewonnenen Konstanten δ und ξ berechnete Kurve

Akzeptor:

- 2) 3-Picolin
- 3) 3,5-Lutidin

- 4) 2,4-Lutidin
- 5) 2,4,6-Collidin

Punkt 1 (Pentachlorphenol + Pyridin) wurde nicht eingezeichnet, da in diesem Fall der Protontransfer kleiner als die Meßgenauigkeit war.

IV. 3. 1. 3 Kontinuierliche Absorption

Wie für das System Octylamin - substituierte Phenole wurde auch in diesem System die kontinuierliche Absorption bei 1800 cm^{-1} gemessen und ausgewertet. Aus den Spektren der Abbildungen 10 und 11 erkennt man die Zunahme der kontinuierlichen Absorption mit zunehmender Differenz der pK_a -Werte der beiden Komponenten. In Abbildung 15 ist die Extinktion der kontinuierlichen Absorption bezogen auf 1 Mol/l gebildete Brücken in einer 1-cm dicken durchstrahlten Schicht gegen ΔpK_a aufgetragen.

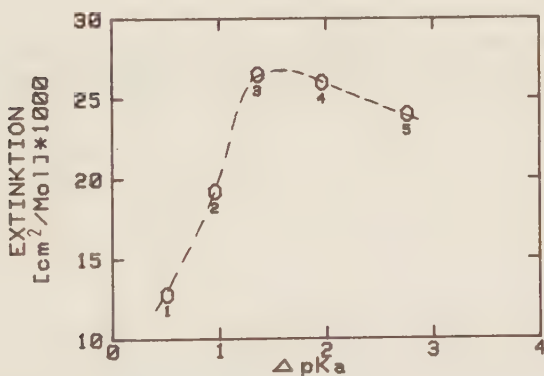


Abb. 15: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems Pentachlorophenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a

Akzeptor:

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 2,4-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4,6-Collidin |
| 3) 3,5-Lutidin | |

Man sieht ein Ansteigen der kontinuierlichen Absorption mit dem Maximum etwa beim Symmetriepunkt. Auch die Auftragung der kontinuierlichen Absorption gegen den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K_{pt} bestätigt diesen Sachverhalt (Abbildung 16).

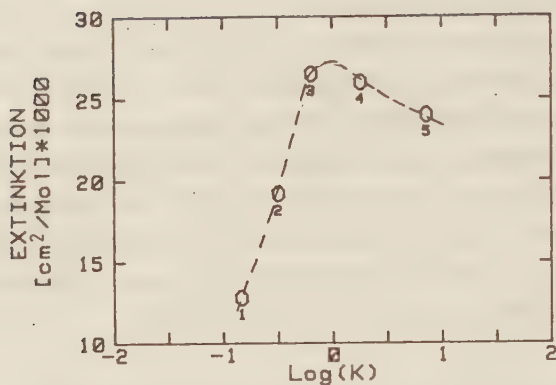


Abb. 16: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems Penta-chlorphenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von $\log K_{pt}$

Akzeptor:

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 2,4-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4,6-Collidin |
| 3) 3,5-Lutidin | |

IV. 3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Akzeptor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
Pyridin	0,51	96,684	-
3-Picolin	0,96	282,562	0,238
3,5-Lutidin	1,36	2097,352	0,965
2,4-Lutidin	1,96	185,249	1,725
2,4,6-Collidin	2,76	227,051	6,813

IV. 4.1 OH...N - Wasserstoffbrücken zwischen Methoxyessigsäure und Methyl-substituierten Pyridinen in Tetrachlorkohlenstoff und OH...N - Wasserstoffbrücken zwischen Pyridin und substituierten Essigsäuren in Tetrachlorkohlenstoff

Die Konzentration der Probelösungen wurde wieder auf 0,1 Mol/l festgesetzt.

Ähnliche Systeme wurden bereits ohne Lösungsmittel vermessen /24/, wobei für das System Carbonsäuren - N-Basen zwei Symmetriepunkte gefunden wurden. Ohne weitere Donorgruppe am Akzeptor wurde ein Symmetriepunkt $\Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 4$ gefunden, und falls eine zusätzliche NH-Gruppe vorhanden war, wurde ein Symmetriepunkt $\Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 2,3$ gefunden.

In den Abbildungen 17 - 19 sind einige der gemessenen Spektren gezeigt.

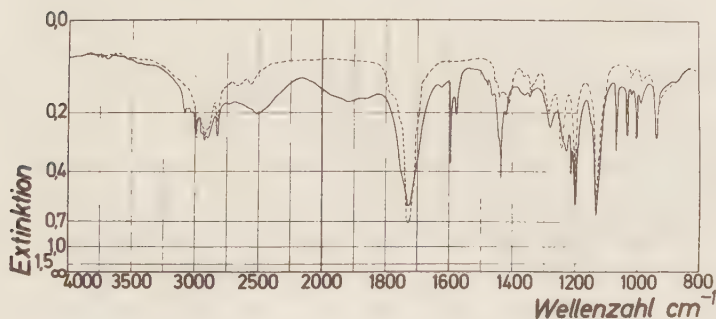


Abb. 17: (---) Methoxyessigsäure, (—) Methoxyessigsäure + Pyridin
0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

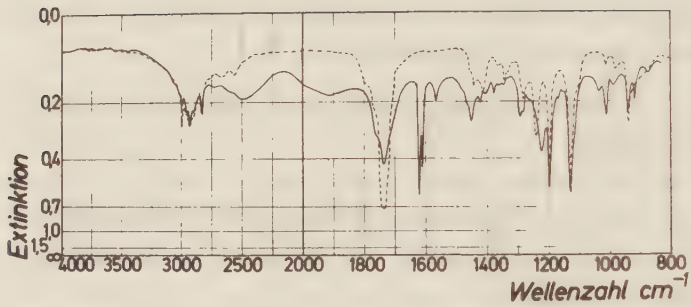


Abb. 18: (---) Methoxyessigsäure, (—) Methoxyessigsäure + 2,4-Lutidin
0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

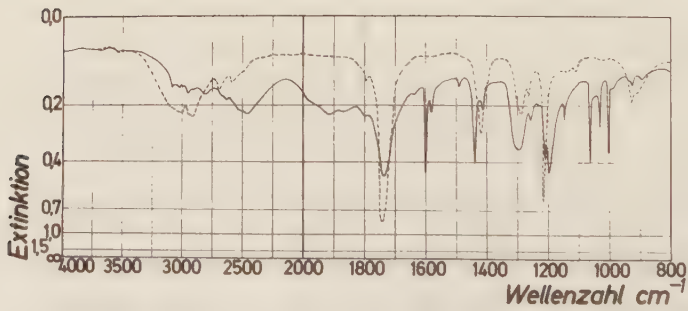


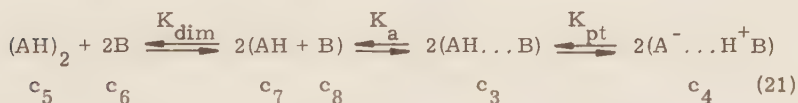
Abb. 19: (---) Monochloressigsäure, (—) Monochloressigsäure + Pyridin
0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,2 mm

IV. 4. 1. 1 Assoziations- und Protonentransfergleichgewichtskonstanten

Da in den vorliegenden Systemen die OH-Valenzschwingung der Säure quantitativ nicht auswertbar ist - die reine Säure liegt nicht in ihrer monomeren Form vor -, muß auf die Bande der C=O-Valenzschwingung bei ca. 1720 cm^{-1} (je nach Säure) zurückgegriffen werden.

Diese Bande - mit der Schulter der dimeren Form bei ca. 1790 cm^{-1} (je nach Säure) - kann zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a herangezogen werden. Im Komplex stellt diese Bande eine Überlagerung von Absorptionen dar, die von der monomer oder dimer vorliegenden Säure - ohne Wasserstoffbrückenbildung an der Base - und von der in der unpolaren Grenzstruktur vorliegenden Brücke ist. Diese beiden Anteile müssen getrennt werden. Diese Trennung wurde auf folgende Art durchgeführt:

Vom Gleichgewichtszustand



ausgehend, wobei K_{dim} die Dimerisationskonstante und c_i ($i=3, \dots, 8$) die Konzentration der jeweiligen Spezies sind, ist die Bande die Überlagerung der Absorptionen von den Spezies AH, (AH...B) und unter Umständen $(\text{AH})_2$. Die integrale Extinktion der Bande ist nun gegeben durch:

$$E = E_1 + E_3 = \int_{\nu_d}^{\nu_e} (c_5 \epsilon_{\text{dim}}(\nu) + c_7 \epsilon_{\text{mon}}(\nu) + c_3 \epsilon_{\text{unp}}(\nu)) d\nu \quad (22)$$

wobei ϵ_{dim} der Extinktionskoeffizient der dimeren,
 ϵ_{mon} der Extinktionskoeffizient der monomeren Form und
 ϵ_{unp} der Extinktionskoeffizient der unpolaren Grenzstruktur sind.

Wenn

$$E_{o1} = d \int_{\nu_d}^{\nu_e} (c_5 \epsilon_{\text{dim}}(\nu) + c_7 \epsilon_{\text{mon}}(\nu)) d\nu \quad (23)$$

die integrale Extinktion dieser Bande in Abwesenheit eines Akzeptors ist, wobei $c_5 + c_7 = c_{\text{os}}$ die Einwaage der Säure ist, und weiterhin

$$E_{o3} = d \int_{\nu_d}^{\nu_e} c_{\text{os}} \epsilon_{\text{unp}}(\nu) d\nu \quad (24)$$

die integrale Extinktion dieser Bande für $K_a \rightarrow \infty$ und $K_{\text{pt}} \rightarrow 0$ ist, dann gilt:

$$E = E_1 + E_3 = \int_{\nu_d}^{\nu_e} \left(\frac{c_7}{c_{\text{os}}} (c_{\text{os}} \epsilon_{\text{mon}}(\nu) d + \frac{c_5}{c_7} c_{\text{os}} \epsilon_{\text{dim}}(\nu) d) + \left(\frac{c_3}{c_{\text{os}}} c_{\text{os}} \epsilon_{\text{unp}}(\nu) d \right) \right) d\nu \quad (25)$$

oder:

$$\frac{E_1 + E_3}{E_{o1}} = \frac{c_1}{c_{\text{os}}} + \frac{c_3}{c_{\text{os}}} \frac{E_{o3}}{E_{o1}} \quad (26)$$

wobei $c_1 = c_7 + c_5$ ist.

Die rechte Seite der Gleichungen (25) bzw. (26) ist eine Funktion folgender Parameter:

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) Baseneinwaage: | $c_{\text{ob}} = c_6 + c_8 + c_3 + c_4$ |
| 2) Säureeinwaage: | $c_{\text{os}} = c_5 + c_7 + c_3 + c_4$ |
| 3) Assoziationskonstante: | $K_a = (c_3 + c_4) / (c_7 c_8)$ |
| 4) Protontransferkonstante: | $K_{\text{pt}} = c_4 / c_3$ |
| 5) Extinktionsverhältnis: | E_{o3} / E_{o1} |

E_{01} kann durch Messung der integralen Extinktion der Bande der C=O-Valenzschwingung der reinen Säure ermittelt werden. Durch Variation von c_{ob} unter Konstanthaltung von c_{os} kann man nun die gemessene Extinktion $E = E_1 + E_3$ auf E_{01} normieren und gegen c_{ob} auftragen. Durch eine Anpassung der verbleibenden Parameter K_a , K_{pt} und E_{03} nach der Methode der kleinsten Quadrate oder nach einer ähnlichen Methode an die Meßwerte erhält man als Lösung die gesuchten Parameter.

In den Abbildungen 20 und 21 sind für das System Methoxyessigsäure - substituierte Pyridine die gemessenen integralen Extinktionen $E_1 + E_3$ bezogen auf die integrale Extinktion E_{01} in Abhängigkeit von der Basenkonzentration aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven stellen jeweils die beste Anpassung dar.

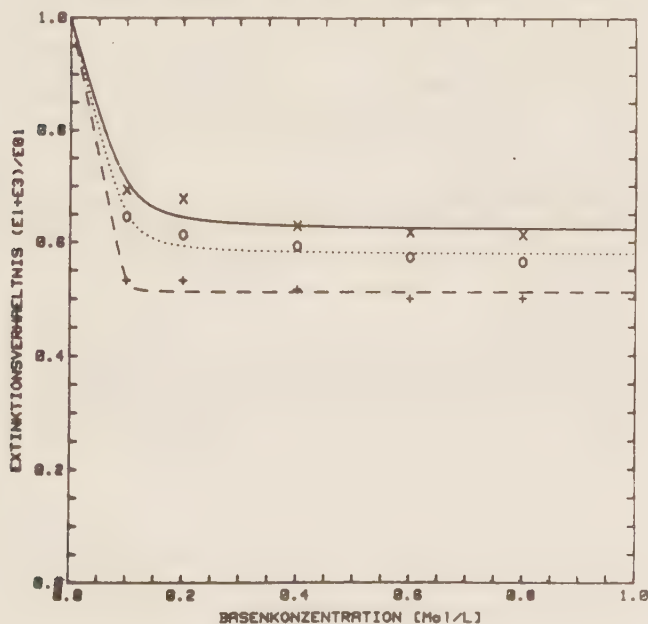


Abb. 20: Extinktionsverhältnis $(E_1 + E_3)/E_{01}$ in Abhängigkeit von der Basenkonzentration; Methoxyessigsäure + (—, x) Pyridin, (... , o) 3-Picolin, (---, +) 4-Picolin

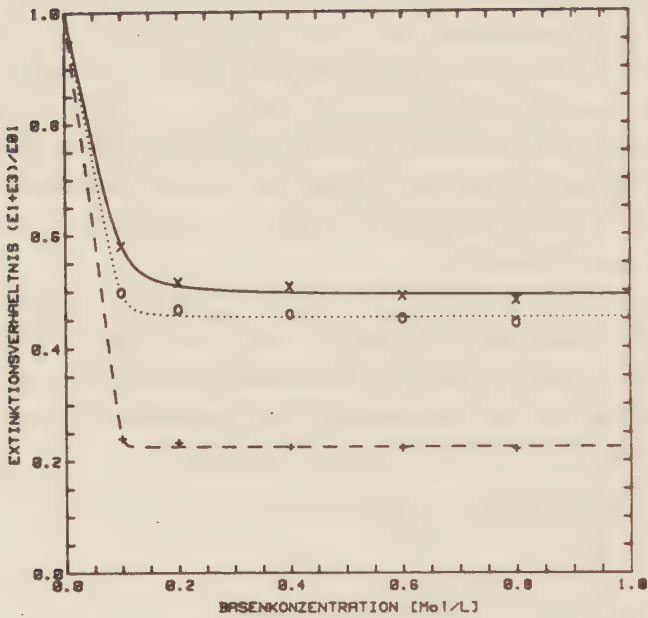


Abb. 21: Extinktionsverhältnis $(E_1 + E_3)/E_{01}$ in Abhängigkeit von der Basenkonzentration; Methoxyessigsäure + (—, x) 3, 5-Lutidin, (... , o) 2, 4-Lutidin, (---, +) 2, 4, 6-Collidin

Die aus diesen Anpassungen resultierenden Assoziationskonstanten sind in der Abbildung 22 gegen ΔpK_a aufgetragen.

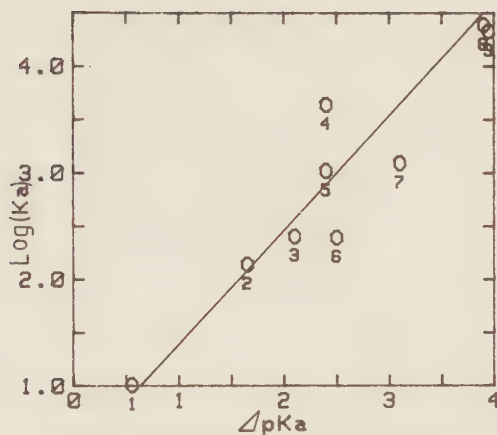


Abb. 22: Logarithmus der Assoziationskonstanten K in Abhängigkeit von ΔpK_a für das System substituierte Essigsäuren - substituierte Pyridine

Donor: Methoxyessigsäure
Akzeptor:

- 3) 3-Picolin
- 4) 4-Picolin
- 6) 3,5-Lutidin
- 7) 2,4-Lutidin
- 8) 2,4,6-Collidin

Akzeptor: Pyridin
Donor:

- 1) Essigsäure
- 2) Methoxyessigsäure
- 5) Monochloressigsäure
- 9) Dichloressigsäure

Der Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstanten dieses Systems in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert ist in der Abbildung 23 dargestellt.

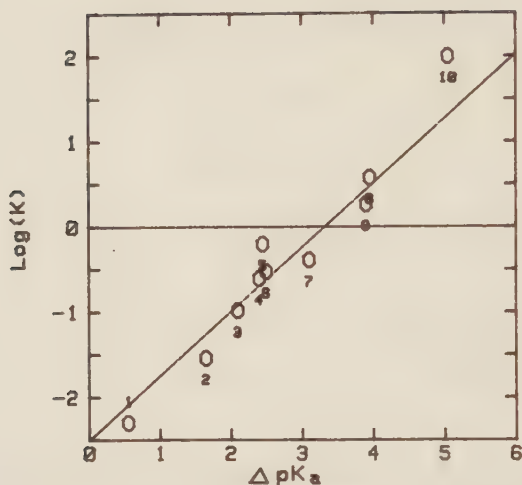


Abb. 23: Logarithmus der Protontransferegleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von ΔpK_a für das System substituierte Essigsäuren - substituierte Pyridine; (0) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade

Donor: Methoxyessigsäure
Akzeptor:

- 3) 3-Picolin
- 4) 4-Picolin
- 6) 3,5-Lutidin
- 7) 2,4-Lutidin
- 8) 2,4,6-Collidin

Akzeptor: Pyridin
Donor:

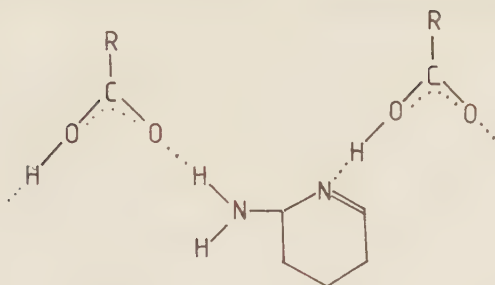
- 1) Essigsäure
- 2) Methoxyessigsäure
- 5) Monochloressigsäure
- 9) Dichloressigsäure
- 10) Trifluoressigsäure

Für die jeweiligen Regressionskonstanten δ und ξ ergaben sich folgende Werte:

$$\xi = 0,75 \quad \delta = -2,50 \quad \Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 3,30$$

Der ΔpK_a -Wert des Symmetriepunktes ist größer als der von /24/ für Systeme mit zusätzlicher NH-Gruppe gefundene. Dies ist verständlich, da diese zusätzliche Gruppe mit dem Donor wechsel-

wirken kann (siehe Skizze).



Durch diese Selbstsolvatation wird die Acidität und damit die Donorstärke der Säure erhöht. Der zweite Wert, der in /24/ gefunden wurde, $\Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 4$ für Systeme ohne NH-Gruppe an Akzeptoren, liegt höher als der, der nach vorliegender Arbeit im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ermittelt wurde (3, 3). Im Gegensatz zu /24/ wurde dabei das Assoziationsgleichgewicht berücksichtigt, wodurch sich der Wert des Symmetriepunktes zu kleineren Werten verschiebt (vgl. Gleichung (21) - (26)).

Der Protontransfer des Systems substituierte Pyridine - substituierte Essigsäuren ist in Abhängigkeit von dem ΔpK_a -Wert in Abbildung 24 aufgetragen.

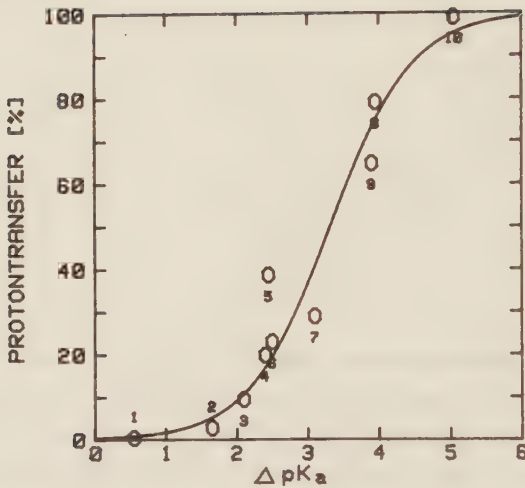


Abb. 24: Protontransfer des Systems substituierte Essigsäuren - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (0) Meßpunkte, (—) mit Hilfer Konstanten δ und ξ berechnete Kurve

Donor: Methoxyessigsäure
Akzeptor:

- 3) 3-Picolin
- 4) 4-Picolin
- 6) 3,5-Lutidin
- 7) 2,4-Lutidin
- 8) 2,4,6-Collidin

Akzeptor: Pyridin
Donor:

- 1) Essigsäure
- 2) Methoxyessigsäure
- 5) Monochloressigsäure
- 9) Dichloressigsäure
- 10) Trifluoressigsäure

IV. 4. 1. 2 Kontinuierliche Absorption

Für das System substituierte Pyridine - substituierte Essigsäuren wurde die kontinuierliche Absorption bei 1840 cm^{-1} ausgewertet. In Abbildung 25 ist die Extinktion der kontinuierlichen Absorption auf 1 Mol/l gebildete Brücken in einer 1 cm dicken durchstrahlten Schicht bezogen gegen den Logarithmus der jeweils mithilfe der Konstanten δ und ξ berechneten Gleichgewichtskonstanten K_{pt} für dieses System aufgetragen.

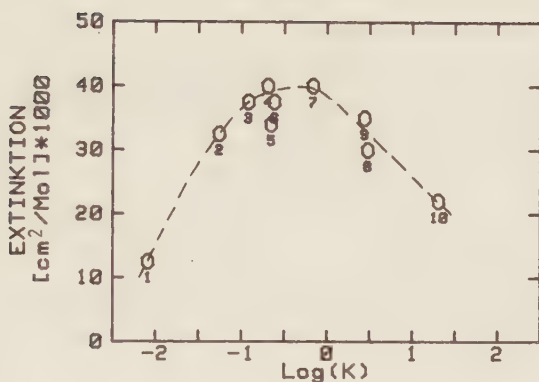


Abb. 25: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems substituierte Pyridine - substituierte Essigsäuren in Abhängigkeit von $\log K_{pt}$

Donor: Methoxyessigsäure

Akzeptor:

3) 3-Picolin

4) 4-Picolin

6) 3,5-Lutidin

7) 2,4-Lutidin

8) 2,4,6-Collidin

Akzeptor: Pyridin

Donor:

1) Essigsäure

2) Methoxyessigsäure

5) Monochloressigsäure

9) Dichloressigsäure

10) Trifluoressigsäure

Man sieht, daß für dieses System das Maximum der kontinuierlichen Absorption zu Werten größer Null für ΔG^0 verschoben ist. Aus Gleichung (20) folgt dann, daß die Entropie der Brücke im polaren Zustand kleiner ist als im unpolaren Zustand. Eine ausführliche Erläuterung wurde bereits in IV. 2. 1. 3 gegeben.

IV. 4. 1. 3 Zusammenfassung der Ergebnisse

a) Donor: Methoxyessigsäure

Akzeptor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
3-Picolin	2,1	253,38	0,105
4-Picolin	2,4	4355,36	0,248
3,5-Lutidin	2,5	246,68	0,299
2,4-Lutidin	3,1	1236,96	0,408
2,4,6-Collidin	3,9	24309,31	1,838

b) Akzeptor: Pyridin

Donor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
Essigsäure	0,55	10,2	-
Methoxyessigsäure	1,65	137,58	0,030
Monochloressigsäure	2,40	1046,15	0,632
Dichloressigsäure	3,95	21307,35	4,0
Trifluoressigsäure	5,05	-	10^2

IV. 5. 1 OH...N-Wasserstoffbrücken zwischen Methoxyessigsäure und substituierten Pyridinen in Acetonitril

Dieses System unterscheidet sich nur im Lösungsmittel vom vorhergehenden. In Abbildung 26 sind Spektrenausschnitte von drei verschiedenen Spektren zu sehen.

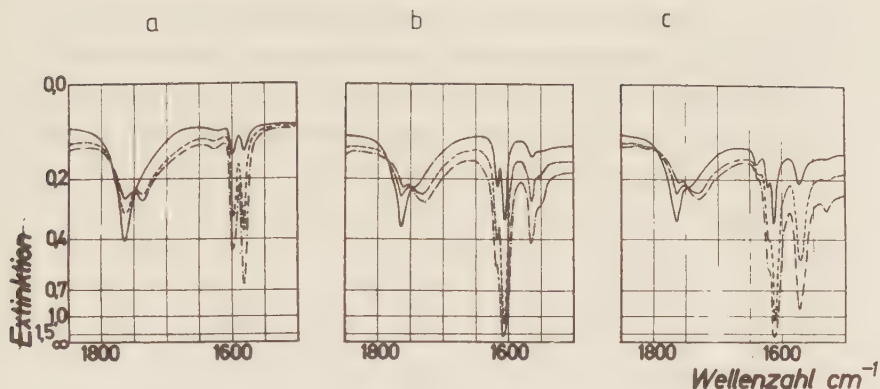


Abb. 26: Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenzahl im Bereich von 1825 cm^{-1} bis 1550 cm^{-1} für drei verschiedene Basenkonzentrationen: (—) $0,1\text{ Mol/l}$, (---) $0,4\text{ Mol/l}$, (- - -) $0,8\text{ Mol/l}$; Schichtdicke: $0,1\text{ mm}$; Säurekonzentration: $0,1\text{ Mol/l}$

- a) Methoxyessigsäure + Pyridin
- b) Methoxyessigsäure + 2,4-Lutidin
- c) Methoxyessigsäure + 2,4,6-Collidin

Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Bande der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ des Carboxylats bei 1572 cm^{-1} mit zunehmender Basenkonzentration. Ebenso sieht man die Abnahme der Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei 1765 cm^{-1} und die Zunahme der Bande bei 1729 cm^{-1} . Dieses Verhalten wird so erklärt, daß die Bande mit dem Absorptionsmaximum bei 1765 cm^{-1} den am Azetonitril gebundenen Säuremolekülen und die Bande mit dem Absorptionsmaximum bei 1729 cm^{-1} den wasserstoffverbrückten Säuremolekülen in der unpolaren Grenzstruktur zugeordnet werden.

IV.5.1.1 Assoziations- und Protonentransfergleichgewicht

Die Assoziationskonstante K_a kann aus der Bande mit dem Maximum bei 1765 cm^{-1} berechnet werden. In Abbildung 27 ist der Logarithmus der Assoziationsgleichgewichtskonstante K_a gegen ΔpK_a aufgetragen.

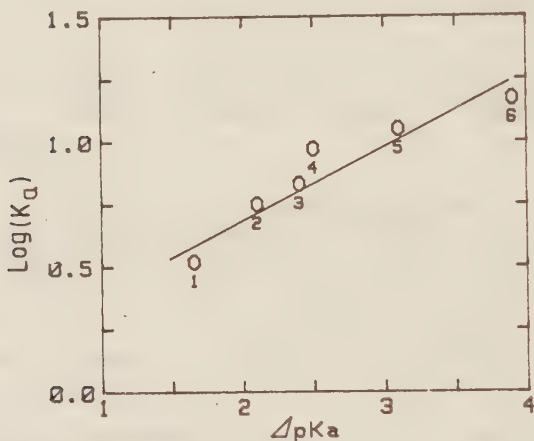


Abb. 27: Logarithmus der Assoziationsgleichgewichtskonstante K_a des Systems Methoxyessigsäure - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a

Donor: Methoxyessigsäure

Akzeptor:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3,5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2,4,6-Collidin |

Aus der Assoziationsgleichgewichtskonstante K_a und den integralen Extinktionen der Banden mit den jeweiligen Maxima bei 1572 cm^{-1} und 1729 cm^{-1} kann die Protonentransfergleichgewichtskonstante K_{pt} eines Komplexes noch nicht berechnet werden, da die integrale Extinktionen dieser Banden für $K_{pt} = 0$ und/oder $K_{pt} = \infty$ unbekannt sind.

Die integrale Extinktion der Bande mit dem Maximum bei 1729 cm^{-1} für $K_{\text{pt}} = 0$ wurde nach der in IV. 4 beschriebenen Methode berechnet, indem diese integrale Extinktion als Mittelwert der angepaßten integralen Extinktionen E_{o3} (vgl. Gleichung (26)) für die entsprechenden Akzeptoren berechnet wurde.

Mit dieser Information und durch Kenntnis der Assoziationskonstanten K_{a} kann die integrale Extinktion der Bande mit Maximum bei 1572 cm^{-1} für $K_{\text{pt}} = \infty$ bestimmt werden. Dies ist zwar für die Berechnung der Protontransfergleichgewichtskonstante K_{pt} nicht unbedingt erforderlich, erhöht aber die Genauigkeit und stellt somit eine Kontrollmöglichkeit dar.

In Abbildung 28 ist der Logarithmus der Protontransfergleichgewichtskonstante in Abhängigkeit vom $\Delta\text{pK}_{\text{a}}$ -Wert aufgetragen.

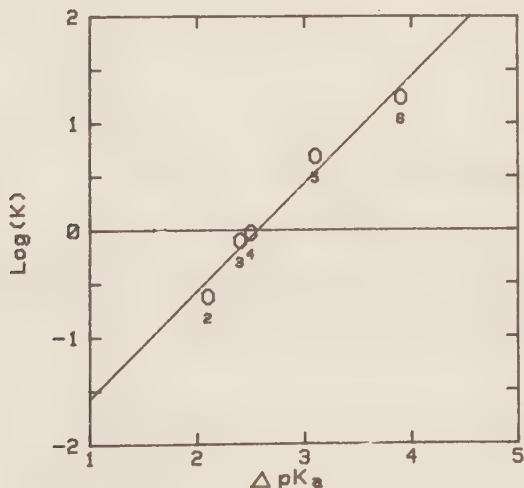


Abb. 28: Logarithmus der Protontransfergleichgewichtskonstante K_{pt} für das System Methoxyessigsäure - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von $\Delta\text{pK}_{\text{a}}$; (0) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade
Akzeptor:

- 2) 3-Picolin
- 3) 4-Picolin
- 4) 3,5-Lutidin

- 5) 2,4-Lutidin
- 6) 2,4,6-Collidin

Als Regressionskonstanten ergeben sich:

$$\xi = 0,99 \quad \delta = -2,58 \quad \Delta pK_a (K_{pt} = 1) = 2,6$$

Der Protontransfer dieses Systems ist in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert in Abbildung 29 dargestellt.

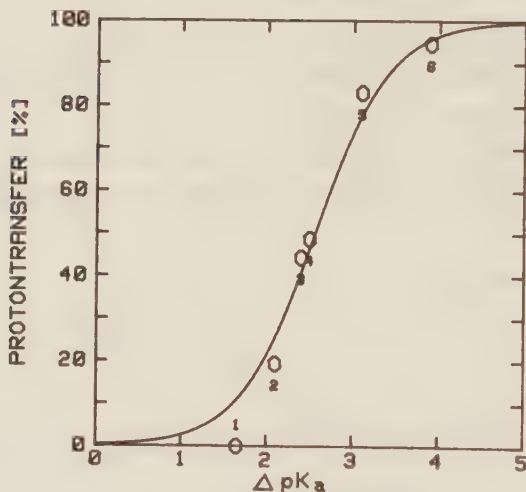


Abb. 29: Protontransfer des Systems Methoxyessigsäure - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (0) Meßpunkte, (—) mit Hilfe der Konstanten δ und ξ berechnete Kurve

Akzeptor:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3,5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2,4,6-Collidin |

IV. 5. 1. 2 Kontinuierliche Absorption

Die kontinuierliche Absorption wurde in diesem System bei 1820 cm^{-1} ausgewertet. In Abbildung 30 ist die Extinktion der kontinuierlichen Absorption bezogen auf 1 Mol/l gebildete Brücken in einer 1 cm dicken durchstrahlten Schicht gegen den Logarithmus der jeweils berechneten Protontransfergleichgewichtskonstanten aufgetragen.

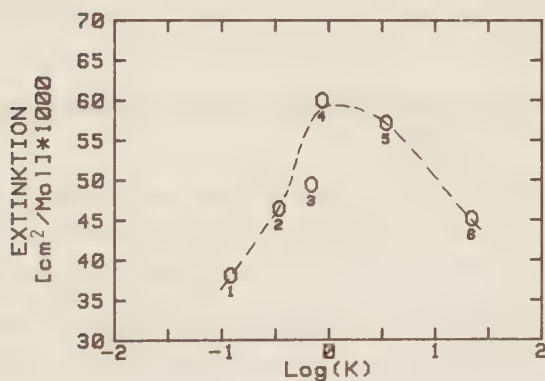


Abb. 30: Extinktion der kontinuierlichen Absorption des Systems Methoxy-essigsäure - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von $\log K_{pt}$

Akzeptor:

- | | |
|--------------|---------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3, 5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2, 4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2, 4, 6-Collidin |

Man sieht wiederum ein Maximum der kontinuierlichen Absorption in der Umgebung des Symmetriepunktes.

IV. 5. 1. 3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Akzeptor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
Pyridin	1,65	3,31	-
3-Picolin	2,10	5,62	0,24
4-Picolin	2,40	6,76	0,789
3,5-Lutidin	2,50	9,33	0,946
2,4-Lutidin	3,10	11,22	4,9
2,4,6-Collidin	3,90	14,79	17,37

IV. 6. 1 SH...N-Wasserstoffbrücken zwischen 3,4-Dichlorthiophenol und substituierten Pyridinen

Die Messungen an diesem System ergaben, daß bei einer Konzentration von 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff bei keinem Akzeptor Wasserstoffbrücken auftraten, und zwar aus den folgenden Gründen:

- Die Bande der SH-Valenzschwingung im Spektrum Donor + Akzeptor war nicht unterscheidbar von der Bande der SH-Valenzschwingung im Spektrum des reinen Donors.
- In den gemessenen Spektren der jeweiligen Probelösung Donor + Akzeptor 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff wurde keine kontinuierliche Absorption beobachtet, d. h. keine Zunahme der Extinktion ausgehend von der Bande der SH-Valenzschwingung verglichen mit den Spektren des Donors oder des Akzeptors bei gleicher Konzentration
- Es wurden überhaupt keine Bandenveränderungen beobachtet. Das gemessene Spektrum (Donor + Akzeptor) ergab sich als Summe der einzelnen Spektren (Donor) + (Akzeptor).

Werden dagegen die Messungen ohne Lösungsmittel durchgeführt (3,8 - 4,2 Mol/l, je nach Akzeptor), so zeigen sich erhebliche Veränderungen. Diese können den Abbildungen 31 bis 34 entnommen werden

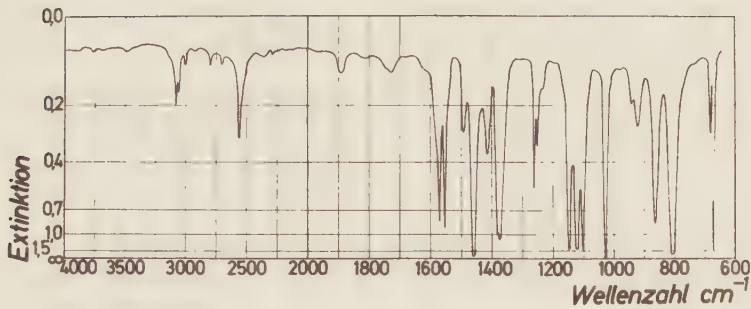


Abb. 31: 3,4-Dichlorthiophenol; Schichtdicke: 0,025 mm

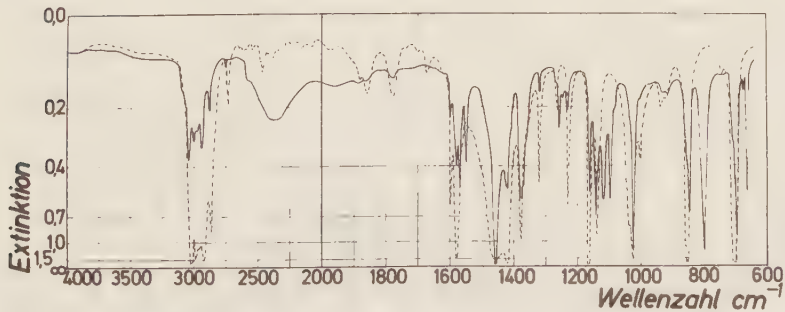


Abb. 32: (---) 3,5-Lutidin, (—) 3,5-Lutidin + 3,4-Dichlorthiophenol;
Schichtdicke: 0,025 mm

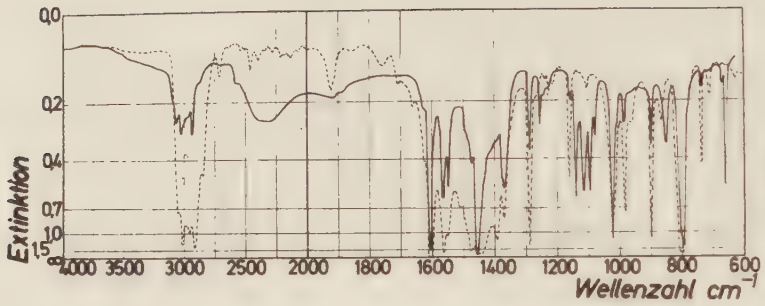


Abb. 33: (---) 2,4-Lutidin, (—) 2,4-Lutidin + 3,4-Dichlorthiophenol;
Schichtdicke: 0,025 mm

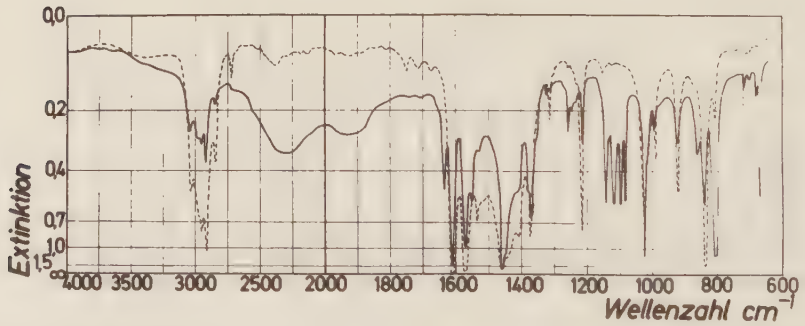


Abb. 34: (---) 2,4,6-Collidin, (—) 2,4,6-Collidin + 3,4-Dichlorthiophenol;
Schichtdicke: 0,025 mm

Man erkennt in den Spektren der Abbildungen 32, 33 und 34 eine Zunahme der kontinuierlichen Absorption ausgehend von der Bande der Sh-Valenzschwingung bei 2570 cm^{-1} (vgl. Abbildung 31) und Bandenveränderungen im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} .

IV. 6. 1. 2 Assoziationskonstante

Die Assoziationskonstante K_a wird mithilfe der Bande der SH-Valenzschwingung ermittelt, analog zu IV. 2 und IV. 3 (vgl. Gleichung (17)). In Abbildung 35 ist der Logarithmus der Assoziationskonstanten K_a gegen den ΔpK_a -Wert aufgetragen.

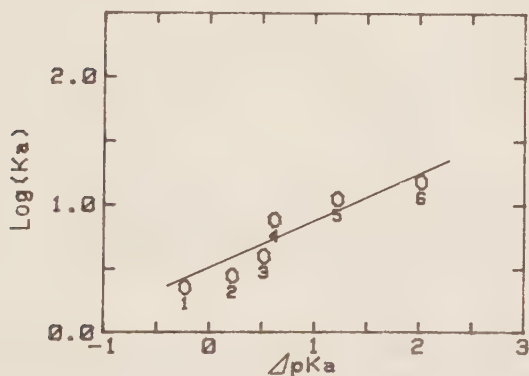


Abb. 35: Logarithmus der Assoziationskonstanten K_a des Systems 3, 4-Dichlorthiophenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a

Akzeptor:

- | | |
|--------------|---------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3, 5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2, 4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2, 4, 6-Collidin |

IV. 6. 1. 3 Protontransferegleichgewicht

Zur Auswertung des Protontransfers wird eine Bande des Thiophenols bei 1100 cm^{-1} und eine Bande des Thiophenolats bei 1075 cm^{-1} herangezogen. In Abbildung 36 ist der Logarithmus der berechneten Protontransferegleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von dem ΔpK_a -Wert aufgetragen.

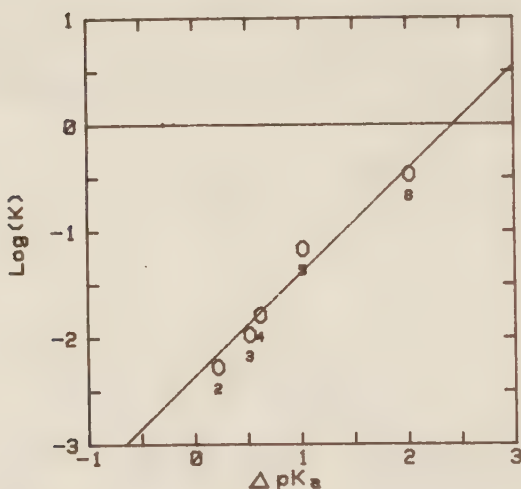


Abb. 36: Logarithmus der Protontransferegleichgewichtskonstante für das System 3, 4-Dichlorthiophenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (O) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade

Akzeptor:

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 2) 3-Picolin | 5) 2, 4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2, 4, 6-Collidin |
| 4) 3, 5-Lutidin | |

Als Regressionskonstanten ergaben sich:

$$\xi = 0,97 \quad \delta = -2,36 \quad \Delta\text{pK}_a (\text{K}_{\text{pt}} = 1) = 2,4$$

Der Protontransfer des Systems ist in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert in Abbildung 37 aufgetragen.

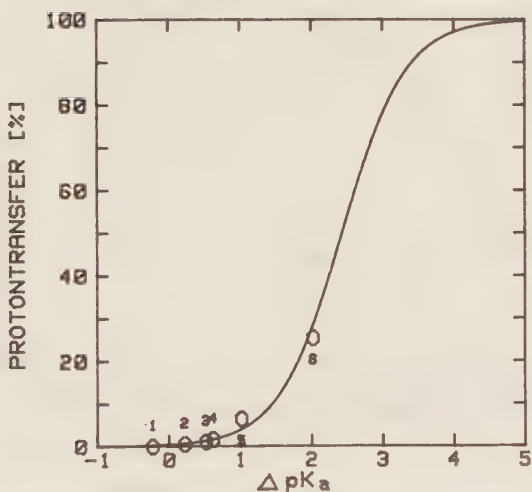


Abb. 37: Protontransfer des Systems 3,4-Dichlorthiophenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (O) Meßpunkte, (—) mithilfe der Konstanten δ und ξ berechnete Kurve

Akzeptor:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3,5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2,4,6-Collidin |

IV. 6. 1. 4 Kontinuierliche Absorption

Die Auswertung der Extinktion der kontinuierlichen Absorption wurde bei 1700 cm^{-1} vorgenommen. In Abbildung 38 ist die Extinktion der kontinuierlichen Absorption bezogen auf 1 Mol/l gebildete Brücken in einer 1 cm dicken durchstrahlten Schicht gegen die berechneten Gleichgewichtskonstanten aufgetragen.

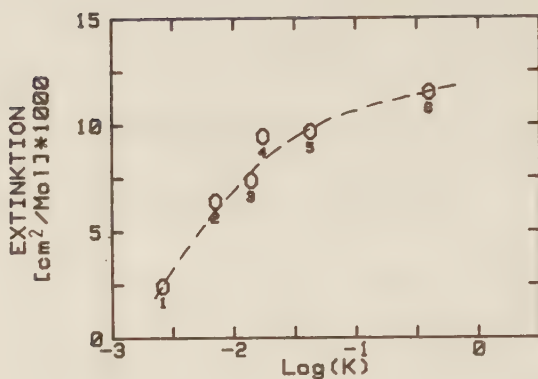


Abb. 38: Extinktion der kontinuierlichen Absorption für das System 3, 4-Dichlorothiophenol - substituierte Pyridine in Abhängigkeit vom Logarithmus der Protontransferegleichgewichtskonstante

Akzeptor:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) Pyridin | 4) 3,5-Lutidin |
| 2) 3-Picolin | 5) 2,4-Lutidin |
| 3) 4-Picolin | 6) 2,4,6-Collidin |

Deutlich zu sehen ist der Anstieg der kontinuierlichen Absorption bis zum Symmetriepunkt.

IV. 6.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Akzeptor	ΔpK_a	K_a	K_{pt}
Pyridin	-0,23	2,25	-
3-Picolin	0,22	2,77	0,005
4-Picolin	0,52	3,95	0,011
3,5-Lutidin	0,62	8,89	0,016
2,4-Lutidin	1,22	11,10	0,068
2,4,6-Collidin	2,02	15,22	0,340

IV. 6. 2 Berechnung der Regressionskonstanten im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff

Die Ergebnisse des Systems 3, 4-Dichlorthiophenol - substituierte Pyridine sind nicht mit denen der vorhergehenden Systeme vergleichbar, da kein Lösungsmittel verwendet wurde und damit die Umgebung der Wasserstoffbrücken eine andere Polarität aufweist. Die flüssigen Systeme wurden in konzentrierter Form vermessen, wobei diese Lösungen annähernd gleiche Polarität (Umgebung der Wasserstoffbrücke) hatten.

Es ist möglich, eine Extrapolation auf die Konzentration 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff durchzuführen, da nach /12/ und /13/ sich nur die Konstante δ und nicht die Konstante ξ bei Variation der Polarität der Umgebung der Brücke ändert. Dies ist für den Komplex 3, 4-Dichlorthiophenol - 2, 4, 6-Collidin durch Berechnung der Protonentransfergleichgewichtskonstanten für verschiedene Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt worden. Die Konzentrationen wurden zwischen 2,0 und 3,85 Mol/l variiert.

In den Abbildungen 39 bis 42 sind Ausschnitte der gemessenen Spektren dargestellt, worin die Änderung der Intensität der Thiophenolat-spezifischen Bande bei 1075 cm^{-1} deutlich zu sehen ist.

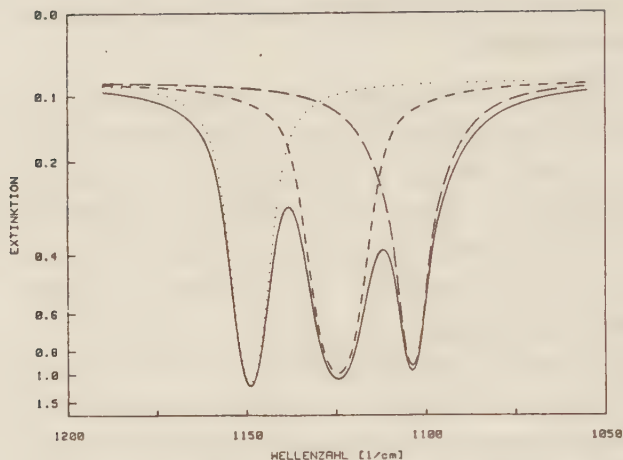


Abb. 39: 3,4-Dichlorthiophenol; Schichtdicke: 0,025 mm, (—) gemessene Extinktion, die anderen Kurven sind mit Hilfe eines Rechenprogrammes (siehe Anhang) angepaßt

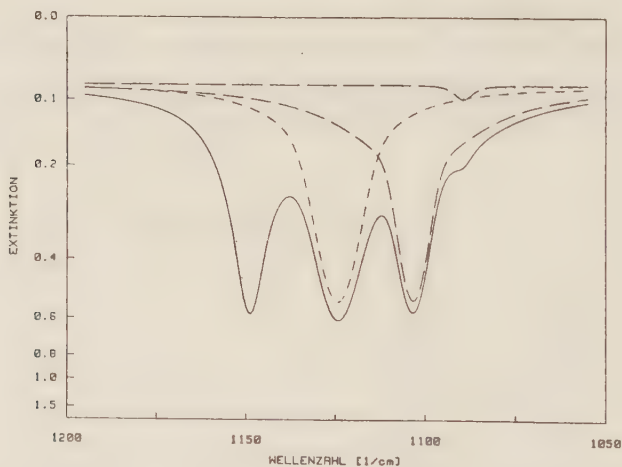


Abb. 40: 3,4-Dichlorthiophenol + 2,4,6-Collidin 2,0 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 0,025 mm, (—) gemessene Extinktion, die anderen Kurven sind mit Hilfe eines Rechenprogrammes angepaßt

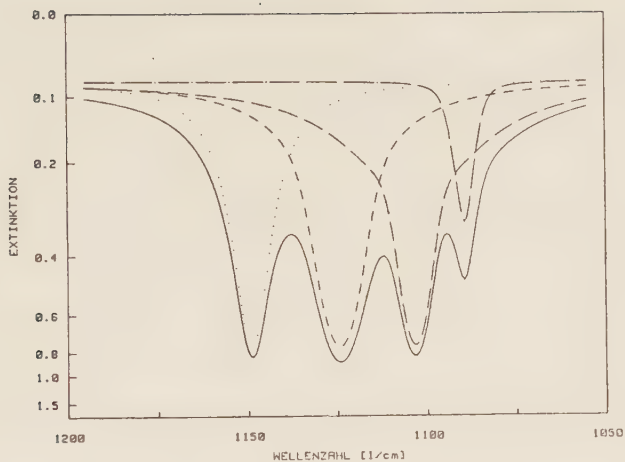


Abb. 41: 3,4-Dichlorthiophenol + 2,4,6-Collidin 3,0 Mol/l in Tetrachlor-kohlenstoff; Schichtdicke: 0,025 mm, (—) gemessene Extinktion, die anderen Kurven sind mit Hilfe eines Rechenprogrammes angepaßt

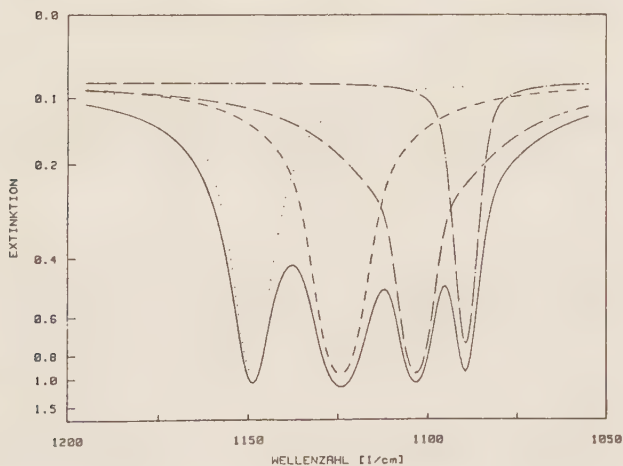


Abb. 42: 3,4-Dichlorthiophenol + 2,4,6-Collidin 3,85 Mol/l in Tetrachlor-kohlenstoff; Schichtdicke: 0,025 mm, (—) gemessene Extinktion, die anderen Kurven sind mit Hilfe eines Rechenprogrammes angepaßt

Trägt man den Logarithmus der berechneten Protontransferegleichgewichtskonstante gegen die jeweilige Konzentration auf, so ergibt sich eine Gerade, wie Abbildung 43 zeigt.

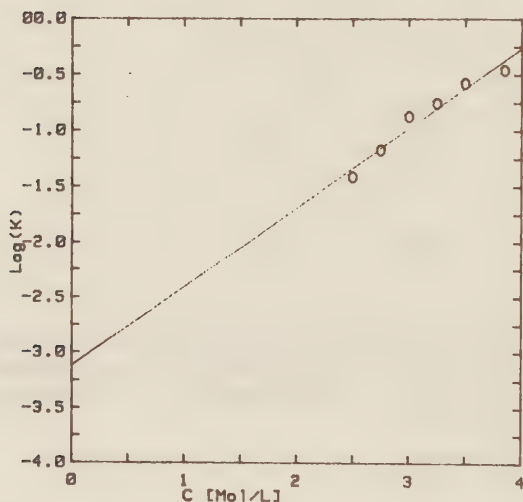


Abb. 43: Logarithmus der Protontransferegleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Konzentration; (O) Meßpunkte, (—) Regressionsgerade; Steigung: 0,7, Achsenabschnitt: -3,08

Durch Kenntnis der Regressionskonstanten kann nun die Protontransferegleichgewichtskonstante für die Konzentration 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff berechnet werden.

Der Logarithmus der Protontransferegleichgewichtskonstante für die Konzentration $c = 0,1$ Mol/l berechnet sich zu -3,01.

Die Verschiebung gegenüber dem Wert bei 3,85 Mol/l beträgt demnach -2,54.

Diese Verschiebung muß nun der Konstanten δ , die in IV. 6. 1. 3 berechnet wurde, hinzuaddiert werden, da nach /11/, - /13/ für eine Donor-/Akzeptorfamilie die Konstante ξ bei Veränderung der Polarität der Umgebung annähernd konstant ist.

Abbildung 44 zeigt den auf diese Weise verschobenen Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert.

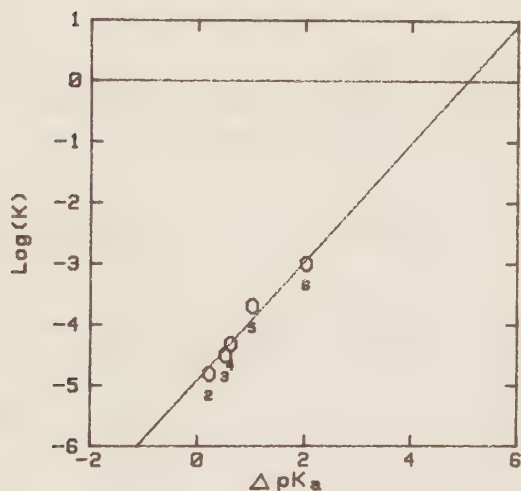


Abb. 44: Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante für das System 3,4-Dichlorthiophenol - substituierte Pyridine 0,1 Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff in Abhängigkeit von ΔpK_a ; (O) verschobene Meßpunkte, (—) Regressionsgerade

Akzeptor:

2) 3-Picolin

3) 4-Picolin

4) 3,5-Lutidin

5) 2,4-Lutidin

6) 2,4,6-Collidin

Die Werte der Tabelle in IV. 6. 1. 5 verändern sich wie folgt:

Akzeptor	ΔpK_a	K_{pt}
Pyridin	-0,23	-
3-Picolin	0,22	0,002
4-Picolin	0,52	0,008
3,5-Lutidin	0,62	0,013
2,4-Lutidin	1,22	0,065
2,4,6-Collidin	2,02	0,337

IV. 7 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Regressionskonstanten und Symmetriepunkte der einzelnen Systeme zusammengefaßt.

System	Lösungs- mittel	δ	ξ	Symme- triepunkt
Octylamin - substit. Phenole	CCl_4	-3,29	0,92	3,59
Pentachlorphenol - substit. Pyridine	CCl_4	-1,22	0,75	1,62
3,4-Dichlorthiophenol- substit. Pyridine	-	-2,36	0,97	2,43
3,4-Dichlorthiophenol- substit. Pyridine	CCl_4	-5,44	0,97	5,61
Substit. Essigsäuren- substit. Pyridine	CCl_4	-2,50	0,75	3,32
Methoxyessigsäure - substit. Pyridine	CH_3CN	-2,58	0,99	2,56

Diese Ergebnisse gelten für Normalbedingungen, d. h. 298 K und 1020 mbar.

V Reihung nach Donor- und Akzeptorstärke

Der Symmetriepunkt kann als Analogon zum pK_a -Wert einer Brönsted-Säure verstanden werden. Dies wird durch folgende Überlegung deutlich:

Für die Dissoziation einer Brönsted-Säure AH in einem Lösungsmittel W gilt:



mit
$$[W] \cdot K_c = \frac{[A^-] \cdot [H^+W]}{[AH]}$$

Mit Wasser als Lösungsmittel gilt:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (27)$$

wobei der pH-Wert vom Quotienten $[A^-] / [AH]$ abhängig ist und umgekehrt.

Nun wird das Gleichgewicht einer Wasserstoffbrücke in Wasser als Lösungsmittel betrachtet:



mit
$$K_{ptw} = \frac{1}{K_{aw} K_{dw}} \frac{[A^-] [BH^+]}{[AH] [B]}$$

ergibt sich mit Hilfe von $\Delta pK_a = pK_{aH^+B} - pK_{aAH}$

$$\log K_{ptw} = \Delta pK_a - \log (K_{aw} K_{dw})$$

Falls das Produkt $K_{aw} K_{dw}$ innerhalb einer Donor-/Akzeptorfamilie vom ΔpK_a -Wert bzw. Quotienten $[A^- \dots H^+B] / [AH \dots B]$ unabhängig wäre, ergäbe sich:

$$\Delta pK_a = S_w + \log K_{ptw} \quad (28)$$

wobei S_w derjenige ΔpK_a -Wert ist, für den $\log K_{ptw} = 0$ gilt.

Für den Übergang von Wasser zu einem anderen Lösungsmittel ergibt sich eine lineare Gesetzmäßigkeit, die in /11/ gefunden wurde ($\log K_{pt} = AP + B$, vgl. IV.1.1). Demnach gilt für zwei verschiedene Lösungsmittel:

$$\log K_{ptw} - \log K_{pt} = A (P_w - P) \quad (29)$$

wobei K_{ptw} und K_{pt} die Protonentransfergleichgewichtskonstanten im Wasser bzw. im Lösungsmittel, P_w und P die Onsager-Parameter des Wassers bzw. des Lösungsmittels und A eine Konstante sind.

Aus den Gleichungen (28) und (29) ergibt sich:

$$\Delta pK_a = S_w + A (P_w - P) + \log K_{pt} \quad (30)$$

Somit ist $S_w + A (P_w - P)$ als Symmetriepunkt der Donor-/Akzeptorfamilie in einem anderen Lösungsmittel als Wasser gegeben.

Die Assoziationskonstante K_{aw} ist jedoch innerhalb einer Donor-/Akzeptorfamilie vom ΔpK_a -Wert abhängig. In vorangehenden Arbeiten (/16/ - /21/) ebenso wie in der vorliegenden Arbeit wurden lineare Zusammenhänge zwischen dem ΔpK_a -Wert und dem Logarithmus der Assoziationskonstante für Donor-/Akzeptorfamilien für verschiedene Lösungsmittel gefunden, so daß in erster Näherung angenommen werden kann:

$$\log K_{aw} = a_1 \cdot \Delta pK_a + a_0 \quad (31)$$

Für den Logarithmus der Dissoziationskonstante in Abhängigkeit vom ΔpK_a -Wert gilt ebenfalls eine lineare Beziehung, die beispielsweise in /25/ gefunden wurde:

$$\log K_{dw} = b_1 \cdot \Delta pK_a + b_o \quad (32)$$

Weiterhin ist bekannt, daß A aus Gleichung (29) proportional zu $\mu_2^2 - \mu_1^2$ ist /11/, wobei μ_2 und μ_1 die Dipolmomente der polaren bzw. unpolaren Grenzstrukturen der Wasserstoffbrücke sind. Aus zahlreichen Messungen /12/ kann nun in erster Näherung angenommen werden, daß

$$\mu_2^2 - \mu_1^2 \sim A = c_1 \cdot \Delta pK_a + c_o \quad (33)$$

Einsetzen der Gleichungen (31) - (33) in Gleichung (30) ergibt:

$$\Delta pK_a = - \frac{\delta}{\xi} + \frac{\log K_{pt}}{\xi} \quad (34)$$

mit

$$\begin{aligned} \xi &= 1 - (a_1 + b_1 + c_1 (P_w - P)), \text{ und} \\ \delta &= - (a_o + b_o + c_o (P_w - P)) \text{ und} \\ S &= - \delta / \xi \end{aligned}$$

Hiermit ist auch gezeigt, daß $\log K_{pt} = \xi \cdot \Delta pK_a + \delta$ für eine Donor-/Akzeptorfamilie gilt.

Vergleicht man nun Gleichung (34) mit Gleichung (27), so erkennt man eine große Ähnlichkeit, die es erlaubt, den Symmetriepunkt $S = - \delta / \xi$ einer Wasserstoffbrücke als Analogon zum pK_a -Wert einer Brönsted-Säure zu betrachten.

So wie der pK_a -Wert einer Brönsted- Säure dem pH-Wert bei 50 % Dissoziation entspricht und somit eine Aussage über die Säurestärke in Wasser darstellt, entspricht der Symmetriepunkt S demjenigen ΔpK_a -Wert, bei dem in einem gegebenen Lösungsmittel 50 % Protontransfer vorliegt.

Der Symmetriepunkt liefert auch eine Aussage über die relative Donorstärke der Donorfamilie AH bezogen auf die Akzeptorfamilie B (bzw. über die relative Akzeptorstärke der Akzeptorfamilie B bezogen auf die Donorfamilie AH).

Ein Maß für die Donorstärke eines Donors A_i aus der Donorfamilie A bezogen auf einen Akzeptor B_j aus der Akzeptorfamilie B ist gegeben durch den Ausdruck:

$$DS = \frac{\log K_{pt}(A_i, B_j)}{\xi_{AB}} \quad (35)$$

als Abweichung vom Symmetriepunkt, vgl. Gleichung (34) (Analoges gilt für die Akzeptorstärken).

Bei Kenntnis der Konstanten δ und ξ einer Donor-/Akzeptorfamilie kann die Donorstärke DS des Donors A_i bezogen auf den Akzeptor B_j (bzw. die Akzeptorstärke AS des Akzeptors B_k bezogen auf den Donor A_l) durch

$$DS = pK_a(B_j) - pK_a(A_i) - S(A, B) \quad (36)$$

bzw.

$$AS = pK_a(B_k) - pK_a(A_l) - S(A, B)$$

berechnet werden (folgt aus Gleichung (34) und (35)).

Nachdem nun die in IV. 7 gefundenen Regressionskonstanten charakteristisch für eine Donor-/Akzeptorfamilie sind, findet man einen

Zusammenhang beim Übergang von einer Akzeptorfamilie (bzw. Donorfamilie) zu einer anderen unter Beibehaltung der Donorfamilie (bzw. Akzeptorfamilie) im gleichen Lösungsmittel. Auf diese Art können nun sämtlich gemessene Säuren und Basen nach Donor- und Akzeptorstärke bezüglich Wasserstoffbrücken aufgereiht werden.

Durch Vergleich der Systeme Pentachlorphenol - Methyl-substituierte Pyridine und Chlor-substituierte Phenole - Octylamin kann eine Reihung nach Akzeptorstärke bezüglich Chlor-substituierte Phenole der o. g. Akzeptoren erfolgen.

Für eine Donorfamilie gepaart mit zwei verschiedenen Akzeptorfamilien B^k , B^l gilt jeweils:

$$\frac{\log K_{pt} (B_i^k, A_m^o)}{\xi^{ko}} = pK_a (B_i^k) - pK_a (A_m^o) - S^{ko} \quad (37)$$

$$\frac{\log K_{pt} (B_j^l, A_m^o)}{\xi^{lo}} = pK_a (B_j^l) - pK_a (A_m^o) - S^{lo}$$

Für einen beliebigen Donor A_m^o (m-ter Donor aus der Donorfamilie o) und zwei Akzeptoren B_i^k , B_j^k (i-ter bzw. j-ter Akzeptor aus der Akzeptorfamilie k) gilt für die Differenz der Akzeptorstärken (Gleichung (36) und (37)):

$$\Delta AS_{ij}^{kk} = pK_a (B_i^k) - pK_a (B_j^k) \quad (38)$$

Falls die Akzeptoren aus verschiedenen Familien k oder l stammen, so gilt:

$$\Delta AS_{ij}^{kl} = pK_a (B_i^k) - pK_a (B_j^l) - (S^{ko} - S^{lo}) \quad (39)$$

Für die Differenzen der Donorstärken gilt analog zu den Gleichungen (38) und (39):

$$\Delta DS_{mn}^{oo} = pK_a(A_n^o) - pK_a(A_m^o) \quad (40)$$

$$\Delta DS_{mn}^{op} = pK_a(A_n^p) - pK_a(A_m^o) - (S^{oi} - S^{pi}) \quad (41)$$

Anhand der Gleichungen (36) erkennt man sofort, daß die absolute Donorstärke (Akzeptorstärke) von der Wahl des Akzeptor- (Donor-)bezugspunktes abhängig ist. Betrachtet man jedoch die Differenzen der Donorstärken (Gleichung (40), (41)) bzw. Akzeptorstärken (Gleichung (38), (39)), die der relativen Donor- bzw. Akzeptorstärke entsprechen, so erkennt man, daß diese unabhängig von der Wahl der jeweiligen Bezugspunkte im jeweiligen Lösungsmittel sind.

In Tabelle V. 1 sind die Akzeptoren nach ihrer jeweiligen absoluten und relativen Stärke in CCl_4 aufgereiht. Die relative Akzeptorstärke wurde auf das System 2, 4, 6-Collidin - 2, 4, 6-Trichlorphenol als Normpunkt bezogen.

Tabelle V. 1

Akzeptor	pK_a	AS	ΔAS
Pyridin	5,25	-2,36	-2,25
3-Picolin	5,70	-1,91	-1,80
4-Picolin	6,0	-1,61	-1,5
3,5-Lutidin	6,1	-1,51	-1,4
2,4-Lutidin	6,7	-0,91	-0,8
2,4,6-Collidin	7,5	-0,11	0
Octylamin	10,75	+1,07	+1,18

In Tabelle V. 2 sind die Donoren nach ihrer jeweiligen absoluten und relativen Stärke aufgereiht. Die relative Donorstärke wurde auf das System 2, 4, 6-Collidin - 2, 4, 6-Trichlorphenol als Normpunkt bezogen.

Tabelle V. 2

Donor	pK_a	DS	ΔDS
4-Chlorphenol	9,37	-3,49	-3,38
3-Chlorphenol	8,97	-3,09	-2,98
3,4-Dichlorthiophenol	5,47	-3,02	-2,91
3,4-Dichlorphenol	8,62	-2,74	-2,63
3,5-Dichlorphenol	8,25	-2,37	-2,25
2,4-Dichlorphenol	7,9	-2,02	-1,91
2,3-Dichlorphenol	7,71	-1,83	-1,72
2,3,4-Trichlorphenol	6,97	-1,09	-0,98
2,4,5-Trichlorphenol	6,72	-0,84	-0,73
2,3,5-Trichlorphenol	6,43	-0,55	-0,44
Essigsäure	4,7	-0,52	-0,41
2,4,6-Trichlorphenol	5,99	-0,11	0
Methoxyessigsäure	3,6	+0,58	+0,69
Pentachlorphenol	4,74	+1,14	+1,25
Monochloressigsäure	2,8	+1,38	+1,49
Dichloressigsäure	1,3	+2,88	+2,99
Trifluoressigsäure	0,2	+3,98	+4,09

Die absolute Donor- bzw. Akzeptorstärke liefert eine Aussage über den Wert des Logarithmus der Protonentransfergleichgewichtskonstante des Donors bzw. Akzeptors gepaart mit 2, 4, 6-Collidin bzw. 2, 4, 6-Trichlorphenol. Die relative Donor- bzw. Akzeptorstärke eignet sich in hervorragender Weise zur Klassifizierung der Donoren bzw. Akzeptoren, da sie unabhängig von einem Bezugspunkt ist.

In die obigen Reihungen lassen sich auch andere Donoren bzw. Akzeptoren, die den obigen Donor- bzw. Akzeptorfamilien angehören, einordnen. Aus den Gleichungen (38) - (41) geht hervor, daß nur die Regressionskonstanten sowie der pK_a -Wert des Donors bzw. Akzeptors und ein Bezugspunkt als Eingabewerte benötigt werden. So würde z. B. dem Phenol mit dem pK_a -Wert 9,91 aus der Donorfamilie der Phenole in obiger Donorreihung die absolute Donorstärke $DS = -4,03$ und die relative Donorstärke $\Delta DS = -3,92$ zugeordnet werden.

VI Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Wasserstoffbrücken der Formen



untersucht. Die untersuchten Substanzen wurden anschließend in Reihen nach Donor- bzw. Akzeptorstärke bezüglich eines Normpunktes geordnet.

Folgende Ergebnisse wurden dabei erzielt:

- 1) Der Protontransfer einer Wasserstoffbrücke

$AH \dots B \rightleftharpoons A^- \dots H^+B$ in einer vorgegebenen Umgebung (Lösungsmittel) ist von der Donorgruppe, Akzeptorgruppe und den Molekülresten abhängig.

Wie in dieser und vielen anderen Arbeiten festgestellt wurde /11/ - /22/, /24/, bilden Moleküle mit gleicher Donorgruppe - Akzeptorgruppe - und sehr ähnlichen Molekülresten (nur geringfügige Substitutionen o. ä.) eine sog. Donorfamilie - Akzeptorfamilie, deren Donor- bzw. Akzeptorstärke (relative oder absolute) bezogen auf einen beliebigen Normpunkt linear vom pK_a -Wert des Donors - Akzeptors - abhängig ist.

- 2) Vergleicht man einen aromatischen mit einem aliphatischen Donor, so ist die aromatische Verbindung bei gleichem pK_a -Wert (Säurestärke) der stärkere Donor. Für Akzeptoren gilt analoges.
- 3) Die relativen Donorstärken - Akzeptorstärken - lassen sich unabhängig von einem Bezugspunkt eindeutig aufreihen.

Literaturverzeichnis

- /1/ P. A. Kollmann, L. C. Allen: Chem. Rev. 72, 283-303 (1972)
- /2/ S. Vinogradov, R. Linell: Hydrogen Bonding, van Nostrand Reinhold Company, N. Y. (1971)
- /3/ G. H. F. Dierksen, W. P. Kremer: Chem. Phys. Lett. 5, 463-465 (1970)
- /4/ P. A. Kollmann, L. C. Allen: J. Am. Chem. Soc. 92, 6101-6107 (1970)
- /5/ R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeiffer, G. Zundel: J. Am. Chem. Soc. 94, 2387-2396 (1972)
- /6/ R. Janoschek, E. G. Weidemann, G. Zundel: J. Chem. Soc. Faraday Trans II 69, 505-520 (1973)
- /7/ R. Janoschek, G. Zundel: in Vorbereitung
- /8/ E. G. Weidemann, G. Zundel: Zeitschrift für Physik 198, 288 (1967)
- /9/ A. Hayd, E. G. Weidemann, G. Zundel: J. Chem. Phys. 70, 86-91 (1979)
- /10/ G. Zundel in: The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments, ed. by P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1976), Band II, 683, 766
- /11/ J. Fritsch, G. Zundel: J. Phys. Chem. 85, 556-561 (1981)
- /12/ P. Huyskens in: Molecular Interactions Vol. 2, ed. by H. Ratajczak, W. J. Orwille-Thomas, John Wiley & Sons, New York (1981)
- /13/ P. Huyskens, Th. Zeegers-Huyskens: J. Chim. Phys. 62, 81 (1964)
- /14/ G. M. Barrow, C. L. Bell: J. Chem. Phys. 31, 1158-1163 (1959)
- /15/ G. Zundel, A. Nagyrevi: J. Phys. Chem. 82, 685-689 (1977)

- /16/ A. M. Dierckx, P. Huyskens, Th. Zeegers-Huyskens: J. Chim. Phys. 62, 336 (1965)
- /17/ Th. Zeegers-Huyskens: Thesis, Louvain (1969)
- /18/ R. Smets, P. Huyskens: J. Chim. Phys. 75, 1 (1978)
- /19/ P. Huyskens: Ind. Chim. Belg. 37, 553 (1972)
- /20/ P. Huyskens: Ind. Chim. Belg. 37, 15 (1972)
- /21/ C. Thijs, Th. Zeegers-Huyskens: Spectroscopy Letters 10(7), 593 (1977)
- /22/ W. Kristof, G. Zundel: Biophys. Struct. Mech. 6, 209-225 (1980)
- /23/ R. Nouwen, P. Huyskens: J. Mol. Struct. 16, 459-471 (1973)
- /24/ R. Lindemann, G. Zundel: J. Chem. Soc. Faraday Trans II 73, 788-803 (1977)
- /25/ I. M. Kolthoff, M. K. Chantoon jr. , S. Bhowmick: J. Am. Chem. Soc. 88, 5430 (1966)

VII Anhang

Benutzte FORTRAN-Programme

- 1) zur Trennung von sich überlagernden Banden
- 2) zur iterativen Lösung der Gleichung (26) zur Berechnung der Assoziationskonstante, der Protontransferegleichgewichtskonstante und des Extinktionsverhältnisses E_{03}/E_{01} (siehe Seite 40)

```

PROGRAM FISELR(IN,OUT,OUTPUT,ZZZC67,
1TAPE1=IN,TAPE5=OUT,TAPE6=OUTPUT,TAPE67=ZZZG67)
C*****
C* TRENNUNG VON ABSORBTIONSBANDE DURCH DAS IMSL= *
C* PROGRAMM ZXSSE *
C* DRUCKERPLOTAUSGABE (USPLT) *
C* BENSONPLOT (ZEJRN) *
C* EINGABEN SIEHE SUBROUTINE LESEB *
C* IMSL UND GRAPHF SIND ZU LADEN *
C*****
C* E X T E R N A L *
C*****
EXTERNAL FUNC
C*****
C* C O M M O N *
C*****
COMMON /FUN/ YY(100),XX(100),ML
C*****
C* D I M E N S I O N *
C*****
DIMENSION X(100),Y(100),YN(100),XH(5),XO(5),YM(5)
DIMENSION K(80),KK(80),IZ(144),INC(10),IMAG(6000)
DIMENSION PAR(25),PARM(4),S(5),F(100),RA(4),XU(100)
DIMENSION WORK(925),XJAC(2500),XJTJ(600),EX(5,100)
DIMENSION YJ(100,10)
C*****
C* D A T A *
C*****
DATA KK /8C*1H*/
DATA PARM /0.01,2.0,120.0,0.1/
DATA INC /1H1,1H2,1H3,1H4,1H5,1H6,1H7,1H8,1H9,1HC/
DATA S /C.,0.,0.,0.,0./
C*****
C* A N W E I S L U N G E N *
C*****
RA(3)=0.
RA(4)=1.
CALL LESEB(1,C,D,N,K,Mh,IZ,X,Y,Yh,XH,XO,YM,IB,FX,FF,AW,EW)
WRITE(6,1000)(KK(I),I=1,80)
WRITE(6,1000)(K(I),I=1,80)
WRITE(6,1001) C,D.
PA(1)=AW
RA(2)=EW
ML=M
DO 100 I=1,N
XU(I)=X(N-I+1)
L=N-I+1
YJ(I,M+1)=10.**(-1.*YN(L))
YJ(I,M+2)=10.**(-1.*Y(L))
XX(I)=X(I)
YY(I)=Y(I)-YN(I)
100 CONTINUE
RM=(Yh(1)+YN(N))/2.
C*****
C* EINGANGSPARAMETER INITIALISIEREN *
C*****
NEG=C
EPS=10.**(-10.)
MAX=2000
KLM=0
NS=0
150 CONTINUE
DO 200 J=1,M
L=5*(J-1)
PAR(L+1)=(YM(J)-RM)/2.
PAR(L+L)=PAR(L+1)

```

```

200 CONTINUE
DO 300 J=1,M
IA=5*(J-1)+1
IE=4+IA
300 WRITE(6,1002)(PAR(L),L=IA,IE)
NE=5*M
LAD=2
350 CONTINUE
C*****
C*   BANDEN ANFITTEN
C*****
CALL ZXSSQ(FUNC,N,NE,4,EPS,D,,MAX,LAD,PARM,
1PAR,SSQ,F,XJAC,100,XJTJ,WORK,INFER,IER)
ISP=IER
WRITE(6,1003) INFER,IER
DO 400 J=1,M
IA=5*(J-1)+1
IE=4+IA
400 WRITE(6,1004)(PAR(L),L=IA,IE)
C*****
C*   FUNKTIONSWERTE BERECHNEN
C*****
AB1=NEG
DO 600 J=1,M
L=5*(J-1)
DO 500 I=1,N
E=-1.*(X(I)-PAR(L+2))/PAR(L+3)**2)
IF (E .LE. -200.) GOTO 450
EP=EXP(E)
GOTO 475
450 EP=0.0
475 EX(J,I)=ABS(PAR(L+1))*EP+ABS(PAR(L+4))/(1.+(X(I)-
1PAR(L+2))/PAR(L+5)**2)
500 CONTINUE
S(J)=0.0
600 CONTINUE
DO 800 I=1,N
S1=0.0
DO 700 J=1,M
S1=S1+EX(J,N-I+1)
YJ(I,J)=1C.*(1.*(EX(J,N-I+1)+YI(N-I+1)))
700 CONTINUE
YJ(I,N+3)=10.*(1.*(S1+YN(N-I+1)))
800 CONTINUE
MM=N-1
SF=0.0
SE=0.0
SB=0.0
DO 900 I=1,MM
XD=X(I+1)-X(I)
SF=SF+(F(I)+F(I+1))*XD/2.
SE=SE+(YI(I)+YI(I+1))*XD/2.
DO 900 J=1,M
S(J)=S(J)+(EX(J,I)+EX(J,I+1))*XD/2.
900 CONTINUE
DO 950 J=1,M
SB=SB+S(J)
L=5*(J-1)
EXT=S(J)/(C*D)
950 WRITE(6,1005) S(J),EXT,PAR(L+2)
WRITE(6,1006) SE,SB,SF
WRITE(6,1000)(KK(I),I=1,80)
NN=M+3
C*****
C*   DRUCKERPLOT
C*****
CALL USPLT(XU,YJ,100,N,NN,1,IZ,RA,INC,1,IMAG,IER)
C*****
C*   FFHLERSUCHE FÜR 7XSSQ

```

```

IF (KLM .EQ. 4) GOTO 950
IF (KLM .EQ. 4) GOTO 955
IF (KLM .EQ. 3) GOTO 960
IF (KLM .EQ. 2) GOTO 970
IF (KLM .NE. 1) GOTO 980
EPS=ABS(SE)*C.0005
MAX=5000
GOTO 150
955 CONTINUE
EPS=EPS*2.
GOTO 150
960 CONTINUE
PARM(3)=5000.0
EPS=EPS*2.
MAX=10000
GOTO 150
970 CONTINUE
PARM(3)=250.0
EPS=EPS*2.
GOTO 150
980 CONTINUE
WRITE(6,1007)
WRITE(6,1000)(KK(I),I=1,80)
WRITE(6,1008)
WRITE(6,1000)(KK(I),I=1,80)
GOTO 999
990 CONTINUE
C*****
C*      BENSONPLOT
C*****
CALL VORBZE(XU,YJ,N,M,IB,AW,EW,FF,FX,MW)
999 CONTINUE
STOP
C*****
C*      F O R M A T E
C*****
1000 FORMAT(BCA1)
1001 FORMAT(" KONCENTRATION:",F6.3," POL/L SCHICHTDICKE",F6.3,"MM")
1002 FORMAT(" PARAMETER VOR FIT :",F12.5)
1003 FORMAT(" INFER=",I3," IER=",I3)
1004 FORMAT(" PARAMETER NACH FIT :",F12.5)
1005 FORMAT(" INT. EXTINKTION:",F12.5," INT. EXT.-KOEFF.:",F12.5,"XO=",
1F7.1)
1006 FORMAT(" EINGEGEBENE EXT.:",F12.5," BERECHNETE EXT.:",
1F12.5," FEHLER:",F12.5)
1007 FORMAT(" FEHLER IN ZXSSQ, KEIN FIT MOEGLICH")
1008 FORMAT(" KEIN AUFRUF VON VORBZE (D.H. KEIN PLOT)")
END
SUBROUTINE FUNC(PAR,N,NE,F)
C*****
C*      EXTERNAL ZU ZGSSQ
C*      BERECHNET DIE RESIDUEN
C*****
COMMON /FUN/ YY(100),XX(100),ML
DIMENSION PAR(25),F(100)
DO 4 I=1,N
SS=0.0
DO 3 J=1,ML
L=5*(J-1)
EP=-1.*(XX(I)-PAR(L+2))/PAR(L+3)**2
IF (EP .LE. -200.) GOTO 1
SS=ABS(PAR(L+1))*EXP(EP)+SS
1 SS=SS+ABS(PAR(L+4))/(1.+((XX(I)-PAR(L+2))/PAR(L+5))**2)
3 CONTINUE
F(I)=SS-YY(I)
4 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE LESER(I,C,D,N,V,M,MW,TZ,V,V,VN)

```

```

C* 1. EINGABEN:
C* L = NUMMER DER EINZULESENDE DATEI
C* 2. AUSGABEN;
C* K = KOMMENTAR
C* X,Y,YN FELD DER BANDE PLUS NULLLINIE
C* N = ANZAHL DER PUNKTE
C* M = ANZAHL BANDEN
C* MW WICHTIGE (ZU BEHANDELNDE) BANDE
C* C = KONZENTRATION IN MOL/L
C* D = SCHICHTDICKE
C* IB = 0. WENN ALLE X>2000 1/CM SONST #0
C* FX DEHNUNGSFAKTOR DER X-ACHSE
C* FF DEHNUNGSFAKTOR DER ZEICHNUNG
C* FX=FF*1. ERGIBT PERKIN-ELMER FORMAT
C* AW = ANFANGSWERT DER ZEICHNUNG
C* EW = ENDEWERT DER ZEICHNUNG
C* -----
C* AUFBAU DER EINGABEDATEI
C* K (80A1)
C* IZ (73-144) (72A1)
C* N M MW ( 3I4 )
C* C D (2F6.3)
C* RXO RXW (2F9.4)
C* 10 MAL IY (10I5)
C* J MAL IY ( 15 )
C* 10 MAL IYN (10I5)
C* J MAL IYN ( 15 )
C* YM XO XH (3F11.4) GESCHAETZTE WERTE
C* IB FX F AW EW (I2,2F6.2,2F7.2)
C*****
C* DIMENSION K(80)
C* DIMENSION X(100),Y(100),YN(100),XH(5),XO(5),YM(5),IZ(144)
C* DIMENSION IYN(100),IY(100)
C*****
C* F O R M A T E
C*****
1 FORMAT(3I4)
2 FORMAT(2F6.4)
3 FORMAT(2F9.4)
4 FORMAT(10I5)
5 FORMAT(15)
13 FORMAT(3F11.4)
14 FORMAT(I2,2F6.2,2F7.1)
50 FORMAT(80A1)
51 FORMAT("+++++ EINGABEKONTROLLE! +++++")
52 FORMAT(3F12.4)
53 FORMAT(72A1)
C*****
C* A N W E I S L I N G E N
C*****
READ(L,50) (K(I),I=1,80)
DO 60 I=1,72
60 IZ(I)=K(I)
READ(L,53) (IZ(I),I=73,144)
READ(L,1) N,M,MW
READ(L,2) C,D
READ(L,3) RXO,RXW
WRITE(5,50) (K(I),I=1,80)
WRITE(5,51)
WRITE(5,1) N,M,MW
WRITE(5,2) C,D
WRITE(5,3) RXO,RXW
DO 6 I=1,N
X(I)=RXO+FLOAT(I-1)*RXW
6 CONTINUE
RJ=FLOAT(N)/10

```

```

IL=1*10
IA=IE-9
READ(L,4) (IY(II),II=IA,IE)
7 CONTINUE
NN=N+1
IF (JU .EQ. NN) GOTO 80
DO 8 I=JU,N
READ(L,5) IY(I)
8 CONTINUE
80 CONTINUE
DO 9 I=1,J
IE=I*10
IA=IE-9
READ(L,4) (IYN(II),II=IA,IE)
9 CONTINUE
IF (JU .EQ. NN) GOTO 100
DO 10 I=JU,N
READ(L,5) IYN(I)
10 CONTINUE
100 CONTINUE
B=0.
A=0.
AA=1.
IF (IYN(2) .NE. 0) GOTO 200
A=(10.**(-1.*FLOAT(IYN(N))/1000.))-10.**(-1.*FLOAT(IYN(1))/1000.))
1 / (X(N)-X(1))
B=10.**(-1.*FLOAT(IYN(N))/1000.))-A*X(N)
AA=0.
200 CONTINUE
DO 11 I=1,N
IF(AA .EQ. 1.0) YN(I)=FLOAT(IYN(I))/1000.
IF(AA .EQ. 0.0) YN(I)=-1.*ALOG10(A*X(I)+B)
Y(I)=FLOAT(IY(I))/1000.
WRITE(5,52) X(I),Y(I),YN(I)
11 CONTINUE
DO 12 I=1,M
READ(L,13) YP(I),XO(I),XH(I)
WRITE(5,13) YN(I),XO(I),XH(I)
12 CONTINUE
READ(L,14) IB,FX,FF,AW,EW
WRITE(5,14) IE,FX,FF,AW,EW
RETURN
END
SUBROUTINE ZEIBAN(X,Y,N,IBER,IANZ,AW,EW,EH,SH,M,F,FX)
C*****
C* ERKLAERUNG DER EINGABEPARAMETER *
C* X(100) WELLENZAHLEN FALLEND *
C* Y(100) TRANSMISSION *
C* N DIMENSION DER FELDER *
C* IBER=0 ALLE X(I) GROESSER GLEICH 2000 1/CM *
C* IBER#0 ALLE X(I) KLEINER GLEICH 2000 1/CM *
C* IANZ=0 NEUE ZEICHNUNG *
C* IANZ=1-8 ZEICHNUNG IM ALTEN KREUZ *
C* AW,EW ANFANGS- UND ENDWERT DER ZEICHNUNG *
C* EH,SH,M STELLEN WO EIN SENKRECHTER STRICH *
C* GEZEICHNET WERDEN SOLL *
C* EH ERSTER STRICH *
C* SH SCHRITTWEITE *
C* M ANZAHL STRICHE *
C* F DEHNUNGSFAKTOR DER ZEICHNUNG *
C* FX DEHNUNGSFAKTOR DER X-ACHSE *
C* FX=1. ERGIEBT PERKIN-ELMER PAPIERFORMAT *
C*-----*
C* G R A P H F IST ZU LADEN *
C*****
C*****
C* D I M E N S I O N *
C*****
DIMENSION Y(100),Y(100),D(5),URD(5)

```

C*****

C* F O R M A T E *

C*****

1000 FORMAT(F3.1)

1001 FORMAT(10HEXTINKTION)

1002 FORMAT(A3)

1003 FORMAT(" WELLENZAHL [1/CM] ")

1004 FORMAT(I4)

C*****

C* A N W E I S U N G E N *

C*****

IF (IANZ .GT. 8) GOTO 9999

IF (IBER .NE. 0) GOTO 10

XZ=1.0

GOTO 20

10 CONTINUE

XZ=2.5

20 CONTINUE

IF (IANZ .NE. 0) GOTO 50

U=10.*F

W=10.+FX*XZ*(A-EW)/100.

CALL SHEET(U,W,30.)

A=5.

B=W-5.0

C=5.0

D=25.0

CALL WINDOW(A,B,C,D)

CALL LEVEL(2C)

CALL FRAME

CALL LEVEL(16)

CALL USCALE(AW,EW,C,0.,1.,0)

CALL WINDOW(A-2.,B,C-2.,D)

DX=A+(A-EW)*1.5/(B-A)

DT=AW+(A-EW)*3.0/(C-A)

CALL SIZE(.6)

CALL MOVETO(AW,-0.1)

CALL LEVEL(20)

WRITE(67,1003)

CALL SHEAR(0.,-.6,.6,0.)

CALL MOVETO(DT,.2)

WRITE(67,1001)

CALL LEVEL(16)

CALL SIZE(.5)

DO 30 I=1,5

CALL MOVETO(DX,10**(-R(I)))

WRITE(67,1002) NRR(I)

CALL LEVEL(1C)

CALL MOVETO(AW,10**(-R(I)))

CALL DRAWTO(EW,10**(-R(I)))

CALL LEVEL(16)

30 CONTINUE

NMK=3HO.0

CALL MOVETO(DX,1.)

WRITE(67,1002) NMK

DO 40 J=1,M

XX=EH+FLOAT(J-1)*SH

CALL MOVETO(XX,0.)

CALL LEVEL(1C)

CALL DRAWTO(XX,1.)

CALL LEVEL(16)

CALL MOVETO(XX+(A-EW)/(B-A),-.05)

IXN=IFIX(XX)

WRITE(67,1004) IXN

40 CONTINUE

CALL WINDOW(A,B,C,D)

41 CONTINUE

GOTO 60

```

IF (IANZ .EQ. 3) CALL LINTYP(0.2,"-F")
IF (IANZ .EQ. 4) CALL LINTYP(0.3,"-F")
IF (IANZ .EQ. 5) CALL LINTYP(0.3,"-F")
IF (IANZ .EQ. 6) CALL LINTYP(0.25,"+F")
IF (IANZ .EQ. 7) CALL LINTYP(0.35,"-+F")
IF (IANZ .EQ. 8) CALL LINTYP(0.1,"+F")
60 CONTINUE
CALL CURVE(1,N,X,Y,"LINEAR")
9999 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE VORBEZ(X,YJ,N,M,IBER,AW,EW,F,FX,MW)
C*****
C* VORBEREITUNG FLER ZEIBAN
C*****
DIMENSION X(100),Y(100),YJ(100,10)
IF (AW .GT. EW) GOTO 1
WRITE(5,100)
WRITE(6,100)
WRITE(5,101)
WRITE(6,101)
WRITE(5,100)
WRITE(6,100)
GOTO 30
1 CONTINUE
NN=INT(AW/100.)+1
EH=FLOAT(NN)*100.
NM=INT(EW/100.)
SH=-200.
IF (FX .GE. 2.) SH=-100.
ML=NN-NM+1
IF (ML .GE. 1) GOTO 5
ML=1
SH=0.
5 CONTINUE
DO 10 I=1,N
Y(I)=YJ(I,N+2)
10 CONTINUE
CALL ZEIBAN(X,Y,N,IBER,O,AW,EW,EH,SH,ML,F,FX)
M1=0
M2=0
M3=0
M4=0
IF (MW .LT. 10) M1=MW
IF (MW .LT. 10) GOTO 14
IF (MW .GT. 1000) GOTO 13
IF (MW .GT. 100) GOTO 12
M1=INT(FLCAT(MW)/10.)
M2=MW-10*M1
GOTO 14
12 CONTINUE
M1=INT(FLOAT(MW)/100.)
M2=INT(FLCAT(MW-100*M1)/10.)
M3=MW-100*M1-10*M2
GOTO 14
13 CONTINUE
M1=INT(FLOAT(MW)/1000.)
M2=INT(FLCAT(MW-1000*M1)/100.)
M3=INT(FLCAT(MW-1000*M1-100*M2)/10.)
M4=MW-1000*M1-100*M2-10*M3
14 CONTINUE
IF (M1 .NE. 0) KM=1
IF (M2 .NE. 0) KM=2
IF (M3 .NE. 0) KM=3
IF (M4 .NE. 0) KM=4
DO 20 J=1,KM
DO 15 I=1,N
IF (J .EQ. 1) MKK=M1
IF (J .EQ. 2) MKK=M2

```

15 CONTINUE
CALL ZEIRAN(X,Y,I,IER,J,AW,EH,O,C,D,F,FX)
20 CONTINUE
30 CONTINUE

- 86 -

C*****

C* F O R M A T E *

C*****

100 FORMAT(" *****")

101 FORMAT(" * F E H L E R 1! E K > A W *")

RETURN

END

```

PROGRAM FVFIT(IN,OU,OUTPUT,ZE,TAPE1=IN,TAPE2=OU
1          ,TAPE6=OUTPUT,TAPE67=ZE)
C* BILDUNGSKONSTANTE, TRANSFER UND EQ3 ANFITTEN
EXTERNAL FUNA
EXTERNAL FUNB
EXTERNAL FUNC
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,P2,P3,NN,COS
DIMENSION X(25),Y(25),PARM(4),PAR(3),F(25),XJ(75),XJTI(6),WO(71)
DIMENSION AA(81)
DATA PARM /0.01,2.0,120.0,0.1/
C* ANZAHL LAEUFE LESEN
READ(1,1) NM
DO 9999 KLM=1,NM
C* TEXT LESEN
READ(1,9)(AA(I),I=1,81)
C* ANZAHL PUNKTE LESEN
READ(1,1) N
1  FORMAT(I3)
9  FORMAT(81A1)
C* STEUERPARAMETER NN LESEN;
C*          NN=3 <=> P BEKANNT
C*          NN=2 <=> P2BEKANNT
C*          NN=1 <=> KB BEKANNT
C*          NN=0 <=> ALLE UNBEKANNT
C*          NN=12 <=> KB UND KPT BEKANNT
C*          NN=13 <=> KB UND P BEKANNT
C*          NN=23 <=> KPT UND P BEKANNT
READ(1,1) NN
C* WERTEPAARE CBASE UND (E1+E3)/EQ1 LESEN CBASE IN MOL/L
2  FORMAT(2F8.4)
DO 10 I=1,N
READ(1,2) X(I),Y(I)
XX(I)=X(I)
10 YY(I)=Y(I)
C* ANFANGSPARAMETER LESEN BILDUNGSKONSTANTE,TRANSFER,P,SAEUREKONZ.
3  FORMAT(4F9.5)
READ(1,3) P1,P2,P3,COS
P=P3
NE=1
IF (NN .LT. 10) NE=2
IF (NN.EQ. 0) NE=3
NEG=0
EPS=1.E-10
MAX=2000
LAD=2
IZ=0
20 CONTINUE
PAR(1)=P1
PAR(2)=(P2+ABS(P3/YY(N))-1.0)/2.0
PAR(3)=P3
30 CONTINUE
IF ((NN.EQ.0) .OR. (NN.EQ.23)) GOTO 38
IF(NN .EQ. 3) GOTO 38
IF ((NN.EQ.1) .OR. (NN.EQ.13)) GOTO 31
PAR(1)=P3
PAR(2)=P1
CALL ZXSSQ(FLNA,N,NE,6,EPS,0.0,MAX,LAD,PARM,PAR
1          ,SSQ,F,XJ,25,XJTI,WO,INF,IER)
PP1=PAR(2)
PP2=P2
PP3=PAR(1)
GOTO 39
31 PAR(1)=(P2+ABS(P3/YY(N))-1.0)/2.0
PAR(2)=P3
CALL ZXSSQ(FLNB,N,NE,6,EPS,0.0,MAX,LAD,PARM,PAR
1          ,SSQ,F,XJ,25,XJTI,WO,INF,IER)
PP1=P1

```

38 CALL ZXSQ(FUNC,N,NE,6,EPS,C,U,X,LAD,PAR,FAR
1 ,SSQ,F,XJ,25,XJTJ,W0,INF,IER)

- 88 -

PP1=PAR(1)
PP2=PAR(2)
PP3=PAR(3)

39 IZ=IZ+1

4 FORMAT(" INFER=",I3," IER=",I3," IZ=",I3)

5 FORMAT(" PAR(1)=",E20.10," PAR(2)=",E20.10," PAR(3)=",E20.10)

WRITE(2,4) INF,IER,IZ

WRITE(2,5) PP1,PP2,PP3

C* FEHLERSUCHE

IF(IER.EQ.0) GOTO 1000

IF(IZ.GT.16) GOTO 100

EPS=2.0*EPS

MAX=4000

GOTO 20

100 IF(IZ.GT.18) GOTO 200

EPS=1.E-10

MAX=MAX*2

GOTO 20

200 IF(IZ.GT.20) GOTO 300

PAR(3)=PAR(3)*2.0

GOTO 20

300 IF(IZ.GT.34) GOTO 400

EPS=2.0*EPS

GOTO 20

400 IF(IZ.GT.40) GOTO 500

EPS=1.E-7

PAR(1)=1.0/(Y(1)*.9)-1.0

PAR(3)=Y(N)*(1.0+PAR(1))

PAR(2)=P2

GOTO 30

500 IF (IZ.GT.50) GOTO 600

EPS=EPS*2.0

GOTO 20

600 WRITE(2,6)

6 FORMAT(" ES GEHT NICHT")

GOTO 9000

1000 CONTINUE

C* KONVERGENZ ERREICHT

WRITE(2,9)(AA(I),I=1,81)

WRITE(2,7)PP1,PP2,P

RLOGK=-9.99

IF(PP2.NE.0.0) RLOGK=ALOG10(ABS(FP2))

WRITE(2,8) RLOGK,100.*ABS(PP2)/(1.+ABS(PP2))

WRITE(2,11) SSQ

PAR(1)=ABS(PP1)

PAR(2)=ABS(PP2)

PAR(3)=ABS(P)

CS=COS

CALL DRUPAL(FAR,AA,CS)

C CALL ZE1(AA,N,PAR)

11 FORMAT(" QUADRATSUMME DER RESIDUEN=",F12.6)

7 FORMAT(" KASS=",E20.10," [L/MOL] KFT=",E20.10," P=",F8.4)

8 FORMAT(" LOG(KFT)=",F5.2," TRANSFER=",F6.2," [X]")

9000 CONTINUE

9999 CONTINUE

STOP

END

SUBROUTINE FLNA(PAR,N,NE,F)

COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,P2,P3,NN,COS

DIMENSION F(25),PAR(3)

P=ABS(PAR(1))

A=ABS(P1)

IF(NN.EQ.2) A=ABS(PAR(2))

AA=1.0+ABS(P2)

AAA=P/AA

DO 1 I=1,N

B=(XX(I)-COS+1.0/(A*AA))/2.0

```

RETURN
END
SUBROUTINE FUNC(PAR,N,NE,F)
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,F2,P3,NN,COS
DIMENSION F(25),PAR(3)
IF (NN.EQ.1) P=0.5*(1.0+(PAR(2)**4.0))
A=P1
AA=1.0+ABS(PAR(1))
AAA=P/AA
DO 1 I=1,N
B=(XX(I)-COS+1.0/(A*AA))/2.0
C1=SQRT(B*B+COS/(A*AA))-B
F(I)=YY(I)-(C1*(1.0-A*AA)/COS+AAA)
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FUNC(PAR,N,NE,F)
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,F2,P3,NN,COS
DIMENSION F(25),PAR(3)
IF (NN.EQ.0) F=0.5*(1.0+(PAR(3)**4.0))
IF (NN.NE.23) F2=ABS(PAR(2))
A=ABS(PAR(1))
AA=ABS(P2)+1.0
AAA=P/AA
DO 1 I=1,N
B=(XX(I)-COS+1.0/(A*AA))/2.0
C1=SQRT(B*B+COS/(A*AA))-B
F(I)=YY(I)-(C1*(1.0-A*AA)/COS+AAA)
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE DRUPAL(PAR,AA,CS)
DIMENSION PAR(3),AA(81),AC(81),AD(81),AE(81),AF(81)
DATA AC /80*1H*,1H0/
DATA AD /1H*,15*1H,1H1,15*1H,1H1,15*1H,1H1,15*1H,
1 1H1,15*1H,1H*/
DATA AE /1H*,79*1H-,1H*/
DATA AF /21*1H,1HE,1HX,1HT,1HI,1HN,1HK,1HT,1HI,1HO,1HN,1HS,
1 1HV,1HE,1HR,1HK,1HA,1HE,1HL,1HT,1HN,1HI,1HS,
2 1H,1HC,1HE,1H1,1H4,1HE,1H3,1H),1H/,1HE,1HO,
3 1H1,26*1H /
3002 FORMAT(4H,81A1)
3003 FORMAT(1H,F3.1,81A1)
WRITE(2,3002)(AA(I),I=1,81)
WRITE(2,3002)(AF(I),I=1,81)
X1=0.0
X2=0.2
X3=0.4
X4=0.6
X5=0.8
X6=1.0
3001 FORMAT(3H,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1)
WRITE(2,3001) X1,X2,X3,X4,X5,X6
WRITE(2,3003)(AC(I),I=1,81)
DO 9999 I=2,51
X=FLOAT(I-1)/50.0
B=(X-CS+1.0/(PAR(1)*(1.0+PAR(2))))/2.0
C1=SQRT(B*B+CS/(PAR(1)*(1.0+PAR(2))))-B
Y=C1*(1.0-PAR(3)/(1.0+PAR(2)))/CS+PAR(3)/(1.0+PAR(2))
IY=IFIX(Y*80.0)
IF (I.EQ.51) GOTO 5555
AD(IY)=1CH00C0C00000
AD(81)=1CH*****
AE(81)=1OH*****
IF ((X.EQ.X2).OR.(X.EQ.X3)) GOTO 3333
IF ((X.EQ.X4).OR.(X.EQ.X5)) GOTO 3333
WRITE(2,3002)(AD(J),J=1,81)
8888 AD(IY)=1OH
TF((TV.EQ.17).OR.(TV.EQ.23)AND(TV)=1OH)*****

```

```

WRITE(2,3003) X,(AE(J),J=1,81)
AE(IY)=1CH-----
GOTO 8888
5555 AC(IY)=1CH00C0C000000
WRITE(2,3003) X6,(AC(J),J=1,81)
AC(IY)=1CH*****
6666 CONTINUE
9999 CONTINUE
RETURN
END
PROGRAM KBFIT(IN,OU,OUTPUT,ZE,TAPE1=IN,TAPE2=OU
1 ,TAPE6=OUTPUT,TAPE7=ZE)
C* BILDUNGSKONSTANTE, TRANSFER UND E03 ANFITTEN
EXTERNAL FUNA
EXTERNAL FUNE
EXTERNAL FUNC
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,P2,P3,NN,COS
DIMENSION X(25),Y(25),PARM(4),PAR(3),F(25),XJ(75),XJTJ(6),WO(71)
DIMENSION AA(81)
DATA PARM /0.01,2.0,120.0,0.1/
C* ANZAHL LAEUFE LESEN
READ(1,1) NM
DO 9999 KLM=1,NM
C* TEXT LESEN
READ(1,9)(AA(I),I=1,81)
C* ANZAHL PUNKTE LESEN
READ(1,1) N
1 FORMAT(I3)
9 FORMAT(81A1)
C* STEUERPARAMETER NN LESEN;
C* NN=3 <=> P BEKANNT
C* NN=2 <=> P2 BEKANNT
C* NN=1 <=> KP BEKANNT
C* NN=0 <=> ALLE UNBEKANNT
C* NN=12 <=> KP UND KPT BEKANNT
C* NN=13 <=> KP UND F BEKANNT
C* NN=23 <=> KPT UND F BEKANNT
READ(1,1) NN
C* WERTEPAARE CBASE UND (E1+E3)/E01 LESEN CBASE IN MOL/L
2 FORMAT(2F8.4)
DO 10 I=1,N
READ(1,2) X(I),Y(I)
XX(I)=X(I)
YY(I)=Y(I)
10
C* ANFANGSPARAMETER LESEN BILDUNGSKONSTANTE,TRANSFER,P,SAEUREKONZ
3 FORMAT(4F9.5)
READ(1,3) P1,P2,P3,COS
P=P3
NE=1
IF (NN .LT. 10) NE=2
IF (NN.EQ. 0) NE=3
NEG=0
EPS=1.E-10
MAX=2000
LAD=2
IZ=0
20 CONTINUE
PAR(1)=P1
PAR(2)=(P2+ABS(P3/YY(N)-1.0))/2.C
PAR(3)=P3
30 CONTINUE
IF ((NN.EQ.0) .OR. (NN.EQ.23)) GOTO 38
IF (NN .EQ. 3) GOTO 38
IF ((NN.EQ.1) .OR. (NN.EQ.13)) GOTO 31
PAR(1)=P3
PAR(2)=P1
CALL ZXSSQ(FUNA,N,NE,6,EPS,0.0,MAX,LAD,PARM,PAR
1 ,SSQ,F,XJ,25,XJTJ,WO,INF,IER)
DO 1-BAD,20

```

```

31 PAR(1)=(F2+ABS(F3/YY(1))-1.0)/2.0
   PAR(2)=P3
   CALL ZXSSQ(FLHE,N,NE,6,EPS,0.0,MAX,LAD,PARM,FAR
1     ,SSQ,F,XJ,25,XJTJ,W0,INF,IER)
   PP1=PP1
   PP2=PAR(1)
   PP3=PAR(2)
   GOTO 39
38 CALL ZXSSQ(FUNC,N,NE,6,EPS,0.0,MAX,LAD,PARM,FAR
1     ,SSQ,F,XJ,25,XJTJ,W0,INF,IER)
   PP1=PAR(1)
   PP2=PAR(2)
   PP3=PAR(3)
39 IZ=IZ+1
4  FORMAT(" INFER=",I3," IER=",I3," IZ=",I3)
5  FORMAT(" PAR(1)=",E20.10," PAR(2)=",E20.10," PAR(3)=",E20.10)
   WRITE(2,4) INF,IER,IZ
   WRITE(2,5) PP1,PP2,PP3
2* FEHLERSUCHE
   IF(IER.EQ.C) GOTO 1000
   IF(IZ.GT.16) GOTO 100
   EPS=2.0*EPS
   MAX=4000
   GOTO 20
100 IF(IZ.GT.18) GOTO 200
   EPS=1.E-10
   MAX=MAX*2
   GOTO 20
200 IF(IZ.GT.20) GOTO 300
   PARM(3)=PARM(3)*2.0
   GOTO 20
300 IF(IZ.GT.34) GOTO 400
   EPS=2.0*EPS
   GOTO 20
400 IF(IZ.GT.40) GOTO 500
   EPS=1.0E-7
   PAR(1)=1.0/(Y(1)*.9)-1.0
   PAR(3)=Y(N)*(1.0+PAR(1))
   PAR(2)=P2
   GOTO 30
500 IF (IZ.GT.50) GOTO 600
   EPS=EPS*2.0
   GOTO 20
600 WRITE(2,6)
6  FORMAT(" ES GEHT NICHT")
   GOTO 9000
1000 CONTINUE
2* KONVERGENZ ERREICHT
   WRITE(2,9)(AA(I),I=1,81)
   WRITE(2,7)PP1,PP2,P
   RLOGK=-9.99
   IF(PP2.NE.C.C) RLOGK=ALOG10(ABS(PP2))
   WRITE(2,8) RLOGK,100.*ABS(PP2)/(1.+ABS(PP2))
   WRITE(2,11) SSQ
   PAR(1)=ABS(PP1)
   PAR(2)=ABS(PP2)
   PAR(3)=ABS(P)
   CS=COS
   CALL DRUPAL(FAR,AA,CS)
   CALL ZE1(AA,N,PAR)
7000 FORMAT(1H )
   DO 8000 ILE=1,12
   IF ((ILE.GT.9).AND.(KLM.EQ.1)) GOTO 7500
   WRITE(2,7000)
7500 CONTINUE
8000 CONTINUE
11 FORMAT(" QUADRATSUMME DER RESIDUEN=",F12.6)
7  FORMAT(" KASS=",E20.10,"[L/MOL] KPT=",E20.10," P=",F8.4)
8  FORMAT(" LOG(KPT)=",F5.2," TRANSFER=",F2.2," FÄHIGKEIT")

```

```

END
SUBROUTINE FLNA(PAR,N,NE,F)
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,F2,P3,NN,COS
DIMENSION F(25),PAR(3)
P=ABS(PAR(1))
A=ABS(P1)
IF(NN.EQ.2) A=ABS(PAR(2))
AA=1.0+ABS(P2)
AAA=P/AA
DO 1 I=1,N
B=(XX(I)-COS+1.0/A)/2.0
C1=SQRT(B*B+COS/A)-B
F(I)=YY(I)-(C1*(1.0-AAA)/COS+AAA)
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FLNB(PAR,N,NE,F)
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,F2,P3,NN,COS
DIMENSION F(25),PAR(3)
IF (NN.EQ.1) P=0.5*(1.0+(PAR(2)**4.0))
A=P1
AA=1.0+ABS(PAR(1))
AAA=P/AA
DO 1 I=1,N
B=(XX(I)-COS+1.0/A)/2.0
C1=SQRT(B*B+COS/A)-B
F(I)=YY(I)-(C1*(1.0-AAA)/COS+AAA)
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FLNC(PAR,N,NE,F)
COMMON /FUN/ XX(25),YY(25),P,P1,F2,P3,NN,COS
DIMENSION F(25),PAR(3)
IF(NN.EQ.0) P=0.5*(1.0+(PAR(3)**4.0))
IF(NN.NE.23) F2=ABS(PAR(2))
A=ABS(PAR(1))
AA=ABS(P2)+1.0
AAA=P/AA
DO 1 I=1,N
B=(XX(I)-COS+1.0/A)/2.0
C1=SQRT(B*B+COS/A)-B
F(I)=YY(I)-(C1*(1.0-AAA)/COS+AAA)
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE DRUPAL(PAR,AA,CS)
DIMENSION PAR(3),AA(81),AC(81),AD(81),AE(81),AF(81)
DATA AC /80*1H*,1H0/
DATA AD /1H*,15*1H ,1H*,15*1H ,1H*,15*1H ,1H*,15*1H ,
1 1H*,15*1H ,1H*/
DATA AE /1H*,79*1H*,1H*/
DATA AF /21*1H ,1HE,1HX,1HT,1HI,1HN,1HK,1HT,1HI,1HO,1HN,1HS,
1 1HV,1HE,1HR,1HH,1HA,1HE,1HL,1HT,1HN,1HI,1HS,
2 1H ,1HC,1HE,1HI,1H*,1HE,1H3,1H*,1H/,1HE,1HO,
3 1H1,26*1H /
3002 FORMAT(4H ,81A1)
3003 FORMAT(1H ,F3.1,81A1)
WRITE(2,3002)(AA(I),I=1,81)
WRITE(2,3002)(AF(I),I=1,81)
X1=0.0
X2=0.2
X3=0.4
X4=0.6
X5=0.8
X6=1.0
3001 FORMAT(3H ,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1,13X,F3.1)
WRITE(2,3001) X1,X2,X3,X4,X5,X6
WRITE(2,3003)X1,(AC(I),I=1,81)
DO 9999 I=2,51

```

```

Y=C1*(1.C+PAR(3))/(1.C+PAR(2))/CS+PAR(3)/(1.C+PAR(2))
IY=IFIX(Y+80.0+0.5)
IF ( I .EQ. 51 ) GOTO 5555
AD(IY)=10H0000000000
AD(81)=10H*****
AE(81)=10H*****
IF (( X .EQ. X2) .OR. ( X .EQ. X3)) GOTO 3333
IF (( X .EQ. X4) .OR. ( X .EQ. X5)) GOTO 3333
WRITE(2,3002)(AD(J),J=1,81)
3888 AD(IY)=10H
IF((IY.EQ.17).OR.(IY.EQ.33))AD(IY)=10H???????;
IF((IY.EQ.49).OR.(IY.EQ.65))AD(IY)=10H???????;
GOTO 6666
3333 AE(IY)=10H0000000000
WRITE(2,3003) X,(AE(J),J=1,81)
AE(IY)=10H-----
GOTO 8888
5555 AC(IY)=10H0000000000
WRITE(2,3003) X6,(AC(J),J=1,81)
AC(IY)=10H*****
5666 CONTINUE
5999 CONTINUE
RETURN
END
5.24.43.UCLP, BBBKPD0DD, 2.000KLNS.

```


Lebenslauf

Name: Gunnar Albrecht

Geburtsdatum: 5. 5. 1951

Geburtsort: Grythyttan (Schweden)

Staatsangehörigkeit: schwedisch

Eltern: Günther Albrecht, Optiker
Astrid Albrecht, geb. Gfn. von Norman

Familienstand: geschieden

Schulbildung: 1958 - 1959 Volksschule Gyttorp (Schweden)
1959 - 1960 Volksschule Torshälla (Schweden)
1960 - 1964 Volksschule Eskilstuna (Schweden)
1964 - 1967 Realschule Eskilstuna (Schweden)
1968 - 1971 Gymnasium Heidelberg

Universität: 1971 - 1978 Physikstudium an der Ludwig-Maximilians-
Universität München
1978 Diplom (Inst. f. Festkörperphysik, LS Sizmann)
1978 - 1982 Anfertigung der Dissertation am Institut
f. Physik. Chemie bei Prof. Dr. G. Zundel

